



**Vasco Rafael Marques**   **Tratamento de efluentes industriais por processos**  
**Mendes**                      **físico – químicos**



**Vasco Rafael Marques  
Mendes**

**Tratamento de efluentes industriais por processos  
físico – químicos**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Dr. José Joaquim Costa Cruz Pinto, Professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

## **o júri**

presidente

**Prof. João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho**  
professor agregado ao departamento de Engenharia da Universidade de Aveiro

**Prof. Dr. Luís Manuel Guerreiro Alves Arroja**  
professor associado ao Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

**Ana Margarida Alves Nogueira**  
Directora do Laboratório na Estação Colectiva de Tratamento de Resíduos Industriais (ECTRI) de Águeda

**Prof. Dr. José Joaquim Costa Cruz Pinto**  
professor catedrático do departamento de Engenharia da Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

Gostaria de prestar o meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. José Joaquim Costa Cruz Pinto e Dr.<sup>a</sup> Ana Margarida Alves Nogueira pela atenção e dedicação com que me auxiliaram durante a preparação do trabalho, pois sempre estiveram à disposição no que se refere a uma orientação qualificada, não apenas para o trabalho em si, mas para a vida profissional que me aguarda.

À empresa “ATRIAG” e respectivos associados, não só pela disponibilidade demonstrada em receber-me, mas também pelo apoio prestado relativamente à pesquisa e incentivo ao aprimoramento profissional, sem o qual não seria possível dedicar-me a este tema.

Aos profissionais e amigos que colaboraram directa e indirectamente na realização deste trabalho, desejo deixar registado o meu agradecimento a todos, colocando-me de mesma forma atenciosa e prestativa à vossa disposição.



## palavras-chave

Crómio hexavalente, cianeto, bissulfito de sódio, hipoclorito de sódio, redução, oxidação, cinética, coagulação, neutralizantes, coagulantes, ferro, níquel, TMT – 15, sulfureto de sódio, solução cal/carvão, classificação de lamas.

## resumo

A cinética da redução de crómio (VI) a crómio (III) pelo bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) foi estudada num reactor batch (regime descontínuo), para uma gama de concentrações de reagentes e temperaturas. Atingiu-se uma eficiência de remoção de Cr(VI) de 99,99% ( $\approx 100\%$ ) para uma concentração de bissulfito igual a 30% (0,3 M), para um tempo de reacção de 18 minutos a 17°C (pH < 2,5 e agitação não muito vigorosa).

A redução de crómio hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) teve lugar, na presença de adição de bissulfito de sódio seguindo uma cinética de ordem  $n=0,35$ . A velocidade de redução de Cr(VI) aumentou com o aumento de concentração de bissulfito de sódio aplicada e com o aumento de temperatura para valores iguais ou superiores a 45°C.

Os coeficientes de velocidade  $k$  (ordem  $n=0,35$ ) determinados, foram de 8,36; 2,48 e 1,43  $\text{mg}^{0,65} \cdot \text{L}^{-0,65} \cdot \text{min}^{-1}$  para dosagens de bissulfito de sódio de 0,3; 0,15; e 0,075 a 17°C, respectivamente (pH < 2,5).

Tendo em conta o estudo do efeito da variação de temperatura de operação, os coeficientes de velocidade  $k$  (ordem  $n=0,35$ ) determinados, foram de 8,36; 8,22 e 9,02  $\text{mg}^{0,65} \cdot \text{L}^{-0,65} \cdot \text{min}^{-1}$  para as temperaturas de 17, 30 e 45°C respectivamente (pH < 2,5).

Segundo a equação de Arrhenius, a energia de activação de 2,55 kJ/mol e o factor pré-exponencial de 23,7  $\text{mg}^{0,65} \cdot \text{L}^{-0,65} \cdot \text{min}^{-1}$  foram resultados obtidos para uma gama de temperaturas situadas entre 290 – 318 K.

A cinética da oxidação de cianetos pelo hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) foi estudada num reactor batch (regime descontínuo) para uma gama de concentrações de reagentes e temperaturas. Atingiu-se uma eficiência de oxidação de  $\text{CN}^-$  de 96,2% para uma concentração de hipoclorito igual a 13% (0,13 M), sendo o tempo de reacção de 15 minutos a 18°C (pH > 11 e agitação não muito vigorosa).

A oxidação de  $\text{CN}^-$  surge com a adição de hipoclorito de sódio e de soda cáustica seguindo uma cinética de pseudo - primeira ordem. A velocidade de oxidação de  $\text{CN}^-$  aumentou com o aumento de concentração de hipoclorito de sódio, no entanto não foi afectada tendo em conta as diferentes gamas de temperatura aplicadas (18 – 45°C).

Os coeficientes de velocidade  $k'$  (pseudo - primeira ordem) determinados, foram de 0,227; 0,134 e 0,0907  $\text{min}^{-1}$  para dosagens de hipoclorito de sódio de 0,13; 0,065 e 0,0325; respectivamente (pH > 11 e T = 18°C).

Relativamente ao resultado do estudo do efeito da variação de temperatura de operação, os coeficientes de velocidade  $k'$  (pseudo - primeira ordem) determinados, foram de 0,227; 0,170 e 0,127  $\text{min}^{-1}$  para as temperaturas de 18, 30 e 45°C respectivamente (pH > 11 e NaOCl a 0,13 M).

Tendo em conta a equação de Arrhenius, a energia de activação de 15,1 kJ/mol e o factor pré-exponencial de  $2,26 \times 10^{+3} \text{ min}^{-1}$  foram obtidas para uma gama de temperaturas situadas entre 291 – 318 K.

Através de um conjunto de ensaios de Jar – Test testados ao nível laboratorial, realizou-se um estudo visando a optimização da remoção de metais (Fe e Ni) em efluentes com concentrações elevadas dos mesmos ( $3\,000,00 < \text{Fe} < 75\,000,00 \text{ mg/L}$  e  $500,00 < \text{Ni} < 1\,600,00 \text{ mg/L}$ ).

Para tal, foi testado um conjunto de diferentes tipos de neutralizantes e coagulantes com o objectivo de determinar e optimizar a dosagem e pH de operação, bem como determinar a sequência óptima de adição de reagentes.

A análise e caracterização de lamas são um processo fundamental para futura classificação e possível minimização de alguns aspectos económicos. Para tal, efectuou-se um estudo quanto à caracterização e classificação de uma amostra de lama proveniente da zona de processo de tratamento.

Tendo em conta os valores obtidos da análise sobre o resíduo (ataque ácido) e o eluato efectuada à amostra de lama e a respectiva comparação com os valores mínimos estipulados por lei, verifica-se que esta se insere na classe de lamas não perigosas.



## keywords

Hexavalent chromium, cyanide, sodium bisulphite, sodium hypochlorite, reduction, oxidation, kinetic, coagulation, neutralizing, coagulants, iron, nickel, TMT – 15, sodium sulphide, lime/coal solution, sludge classification.

## abstract

The kinetic of Cr(VI) reduction to Cr(III) by sodium bisulphite was studied in a batch reactor for a range of temperatures and reagent concentration. Nearly 99,99% removal efficiency for Cr(VI) was achieved when bisulphite concentration was 0,3 M, during 18 minutes of reaction time at 17°C and with a pH < 2,5.

The Cr(VI) reduction followed a  $n=0,35$  order kinetic with addition of redactor agent ( $\text{NaHSO}_3$ ). The Cr(VI) reduction rate increased with the increasing of sodium bisulphite dosage and with the temperature above 45°C.

The rate coefficients " $k$ " ( $n=0,35$ ), were determined as 8,36; 2,48 and 1,43  $\text{mg}^{0,65} \cdot \text{L}^{-0,65} \cdot \text{min}^{-1}$  when the bisulphite dosages were 0,3; 0,15 and 0,075 M at 17°C and pH < 2,5, respectively. Taking into account the study of the temperature range effect, the rate coefficients " $k$ " ( $n=0,35$ ), were determined as 8,36; 8,22 and 9,02  $\text{mg}^{0,65} \cdot \text{L}^{-0,65} \cdot \text{min}^{-1}$  for temperature range of 17, 30 and 45°C at pH < 2,5 and  $\text{NaHSO}_3$  (0,3 M).

According to the Arrhenius equation, the activation energy of 2,55 kJ/mol and the pré-exponential factor 23,7  $\text{mg}^{0,65} \cdot \text{L}^{-0,65} \cdot \text{min}^{-1}$  were obtained for a temperature range of 290 – 318 K.

The kinetic of cyanide oxidation by sodium hypochlorite was studied in a batch reactor for a range of temperatures and reagent concentration. Nearly 96,2% removal efficiency for  $\text{CN}^-$  was achieved when hypochlorite concentration was 0,13 M, during 15 minutes of reaction time at 18°C and with a pH > 11.

The cyanide oxidation took place with a overage of sodium hypochlorite and soda concentrations, following a pseudo-first order kinetic. The cyanide oxidation rate increased with the increasing of sodium hypochlorite dosage. However wasn't effected for the temperature range applied.

The pseudo-first order rate coefficients ( $k'$ ), were determined as 0,227; 0,134 and 0,0907  $\text{min}^{-1}$  when the hypochlorite dosages were 0,13; 0,065 and 0,0325 M at 18°C and pH > 11, respectively. Taking into account the study of the temperature range effect, the rate coefficients ( $k'$ ), were determined as 0,227; 0,170 and 0,127  $\text{min}^{-1}$  for temperature range of 18, 30 and 45°C at pH > 11 and  $\text{NaOCl}$  (0,13 M).

According to the Arrhenius equation, the activation energy of 15,1 kJ/mol and the pré-exponential factor  $2,26 \times 10^{+3} \text{ min}^{-1}$  were obtained for a temperature range of 291 – 318 K.

According to a group of laboratorial testing (Jar – Test), the optimization study of removal metals was performed in concentrate effluents ( $3000,00 < \text{Fe} < 75000,00 \text{ mg/L}$  and  $500,00 < \text{Ni} < 1600,00 \text{ mg/L}$ ).

Therefore, a group of different sort of neutralizing and coagulants were tested, in order to determine and optimize the dosage end pH operation, and determine the optimal sequence of adding reagents.

The analysis and characterization of sludge are the key process for further classification and possible minimization of some economic aspects. To this end, a study for characterization and classification of a sample of sludge from process treatment area was performed.

Taking account the values of the analysis on the residual (acid attack) and eluate made of sludge, by the comparison with the minimum prescribe by law, notes that this is classified as non – hazardous sludge.

## Índice de Figuras

Figura 1.1: Propriedades electroquímicas de uma partícula coloidal.....	12
Figura 1.2: Mecanismo de coagulação. ....	13
Figura 1.3: Solubilidade dos metais em função do pH. <sup>[24]</sup> .....	19
Figura 2.1: Montagem experimental relativa à reacção de redução de Cr(VI). ....	34
Figura 2.2: Representação gráfica da remoção de Cr(VI) em função do tempo de reacção, tendo em conta os dados obtidos experimentalmente e a optimização em matlab.....	38
Figura 2.3: Valores referentes à correlação obtida, tendo em conta a ordem de reacção aplicada.....	39
Figura 2.4: Remoção de Cr(VI) na presença de um agente redutor (bissulfito de sódio) em função do tempo, tendo em conta as amostras retiradas. ....	40
Figura 2.5: Valores de potencial de oxidação – redução (ORP), em função da concentração de Cr(VI) obtida ao longo do tempo.....	41
Figura 2.6: Influência do agente redutor Bissulfito de sódio (NaHSO <sub>3</sub> ) na velocidade de redução de Cr(VI) em função do tempo de reacção. ....	42
Figura 2.7: Diagrama Eh - pH para espécies aquosas de crómio. (Raie t al., 1989). <sup>[6]</sup> .....	44
Figura 2.8: Curva de distribuição de diferentes espécies de S(IV) em função do valor de pH, a concentrações de ( $\approx 10^3 \text{ mol/dm}^3$ ). <sup>[6]</sup> .....	44
Figura 2.9: Efeito da temperatura de reacção na velocidade de redução de Cr(VI) pelo Bissulfito de sódio (NaHSO <sub>3</sub> ). .....	45
Figura 2.10: Correlação relativa às constantes de velocidades de reacção observadas ( $k_{\text{obs}}$ ) com as temperaturas d reacção .....	46
Figura 2.11: Montagem experimental relativa à reacção de oxidação de CN <sup>-</sup> .....	49
Figura 2.12: Remoção de CN <sup>-</sup> na presença de um agente oxidante (hipoclorito de sódio) em função do tempo, tendo em conta as amostras retiradas. ....	52
Figura 2.13: Valores do potencial de oxidação – redução (ORP) em função do valor da concentração de CN <sup>-</sup> ao longo do tempo. ....	53
Figura 2.14: Influência do agente oxidante hipoclorito de sódio (NaOCl) na velocidade de oxidação de CN <sup>-</sup> em função do tempo de reacção.....	55
Figura 2.15: Efeito da temperatura de reacção na velocidade de oxidação de CN <sup>-</sup> pelo hipoclorito de sódio de sódio (NaOCl).....	57

Figura 2.16: Correlação relativa às constantes de velocidades de reacção observadas ( $k$ ) com as temperaturas d reacção. ....	58
Figura 2.17: Representação gráfica da oxidação de $\text{CN}^-$ em função do tempo de reacção, tendo em conta os dados obtidos experimentalmente e a optimização em matlab.....	59
Figura 2.18: Representação gráfica da oxidação de $\text{CN}^-$ em função do tempo de reacção, tendo em conta os dados obtidos experimentalmente para diferentes temperaturas de operação e a optimização em matlab. ....	60
Figura 2.20: Equipamento de Jar – Test utilizado experimentalmente. ....	65
Figura A.2.1: Conjunto de amostras retiradas ao longo da experiência relativa à remoção de $\text{Cr}^{6+}$ .....	92
Figura A.2.2: Observação do respectivo conjunto de 5 amostras, após a realização do teste rápido para detectar a presença de $\text{Cr}^{6+}$ . ....	93
Figura A.3.1: Remoção de $\text{Cr(VI)}$ na presença do agente redutor bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) em função do tempo, tendo em conta a diferentes dosagens de $\text{NaHSO}_3$ empregues (0,3; 0,15 e 0,075 M).....	102
Figura A.3.2: Valores de potencial de oxidação – redução (ORP), em função da concentração de $\text{Cr(VI)}$ obtida ao longo do tempo, tendo em conta as diferentes dosagens de $\text{NaHSO}_3$ usadas (0,3; 0,15 e 0,075 M).....	103
Figura A.3.3: Valores relativos ao potencial de oxidação - redução (ORP) em função do volume de bissulfito consumido, para diferentes dosagens de $\text{NaHSO}_3$ (0,3; 0,15 e 0,075 M). ....	103
Figura A.3.4: Valores da concentração de $\text{Cr(VI)}$ obtidos ao longo do tempo, em função do volume de bissulfito consumido, para diferentes dosagens de $\text{NaHSO}_3$ (0,3; 0,15 e 0,075 M). ....	104
Figura A.3.5: Remoção de $\text{Cr(VI)}$ na presença do agente redutor bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) em função do tempo à temperatura de 17, 30 e 45°C. ....	106
Figura A.3.6: Valores de potencial de oxidação – redução (ORP), em função da concentração de $\text{Cr}^{6+}$ obtida ao longo do tempo, tendo em conta as diferentes temperaturas aplicadas (17, 30 e 45°C). ....	107

Figura A.3.7: Valores relativos ao potencial de oxidação - redução (ORP) em função do volume de bissulfito consumido, para diferentes temperaturas de operação (17, 30 e 45°C). .....	108
Figura A.3.8: Valores da concentração de $\text{Cr}^{6+}$ obtidos ao longo do tempo, em função do volume de bissulfito consumido, para diferentes temperaturas de operação (17, 30 e 45°C). .....	108
Figura A.3.9: Valores referentes à correlação obtida, tendo em conta a ordem de reacção aplicada. ....	110
Figura A.3.10: Influência das diferentes dosagens de bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) na velocidade de redução de $\text{Cr}^{6+}$ em função do tempo de reacção. ....	111
Figura A.3.11: Influência das diferentes temperaturas aplicadas, na velocidade de redução de $\text{Cr}^{6+}$ em função do tempo de reacção. ....	112
Figura A.3.12: Correlação relativa às constantes de velocidades de reacção observadas ( $k$ ) com as temperaturas de reacção. ....	113
Figura A.3.13: Remoção de $\text{CN}^-$ na presença do agente oxidante hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) em função do tempo, tendo em conta a diferentes dosagens de $\text{NaOCl}$ aplicadas (0,13; 0,065 e 0,0325 M .....)	116
Figura A.3.14: Valor do potencial de oxidação - redução (ORP) em função dos valores da concentração de $\text{CN}^-$ obtidos ao longo do tempo, tendo em conta as diferentes dosagens de $\text{NaOCl}$ usadas (0,13; 0,065 e 0,0325 M). ....	117
Figura A.3.15: Valores relativos ao potencial de oxidação - redução (ORP) em função do volume de hipoclorito de sódio consumido, para diferentes dosagens de $\text{NaOCl}$ (0,13; 0,065 e 0,0325 M). ....	118
Figura A.3.16: Valores da concentração de $\text{CN}^-$ obtidos ao longo do tempo, em função do volume de hipoclorito de sódio consumido, para diferentes dosagens de $\text{NaOCl}$ (0,13; 0,065 e 0,0325 M). ....	118
Figura A.3.17: Remoção de $\text{CN}^-$ na presença do agente oxidante hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) em função do tempo à temperatura de 18, 30 e 45°C. ....	120
Figura A.3.18: Valor do potencial de oxidação - redução (ORP) em função dos valores da concentração de $\text{CN}^-$ obtidos ao longo do tempo, tendo em conta as diferentes temperaturas aplicadas (18, 30 e 45°C). ....	121

Figura A.3.19: Valores relativos ao potencial de oxidação - redução (ORP) em função do volume de hipoclorito de sódio consumido, para diferentes temperaturas de operação (18, 30 e 45°C).	122
Figura A.3.20: Valores da concentração de $\text{CN}^-$ obtidos ao longo do tempo, em função do volume de hipoclorito de sódio consumido, para diferentes temperaturas de operação (18, 30 e 45°C).	122
Figura A.3.21: Influência das diferentes dosagens de hipoclorito de sódio de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) na velocidade de oxidação de $\text{CN}^-$ em função do tempo de reacção.	125
Figura A.3.22: Influência das diferentes temperaturas aplicadas, na velocidade de oxidação de $\text{CN}^-$ em função do tempo de reacção.	125
Figura A.3.23: Correlação relativa às constantes de velocidades de reacção observadas ( $k$ ) com as temperaturas d reacção.	127
 Figura A.6.1: Representação do histórico de concentrações de reagente e produtos, tendo em conta a reacção de redução de $\text{Cr(VI)}$ .	 160
Figura A.6.2: Representação do histórico de concentrações de reagente e produtos, tendo em conta a reacção de oxidação de $\text{CN}^-$ .	166

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Cianocomplexos metálicos – Estabilidade relativa .....	5
Tabela 2.1: Dados relativos aos valores de concentração inicial e final de ferro, tendo em conta o 1º conjunto de ensaios efectuados.....	66
Tabela 2.2: Dados relativos às condições de operação, bem como os valores de concentração inicial e final de ferro, tendo em conta o 2º conjunto de ensaios efectuados.	67
Tabela 2.3: Dados relativos às condições de operação, bem como os valores de concentração inicial e final de níquel, tendo em conta o 1º conjunto de ensaios efectuados. ....	67
Tabela 2.4: Dados relativos às condições de operação, bem como os valores de concentração inicial e final de níquel, tendo em conta o 2º conjunto de ensaios efectuados. ....	68
Tabela 2.5: Dados relativos às condições de operação, bem como os valores de concentração inicial e final de ferro e níquel, tendo em conta o 1º conjunto de ensaios efectuados. ....	68
Tabela 2.6: Dados relativos às condições de operação, bem como os valores de concentração inicial e final de ferro e níquel, tendo em conta o 2º conjunto de ensaios efectuados. ....	69
Tabela 2.7: Registo da concentração de Fe e Ni antes e após o seu tratamento, tendo em conta a aplicação de sulfureto e solução de cal/carvão. ....	69
Tabela 2.8: Registo da concentração de Fe e Ni antes e após o seu tratamento, tendo em conta a aplicação de solução de cal/carvão, sulfureto, soda e TMT – 15.....	70
Tabela 2.9: Dados relativos ao ataque ácido efectuado á amostra de lama em estudo. ....	73
Tabela 2.10: Dados relativos à lixiviação efectuada em laboratório da amostra de lama em estudo.....	73
Tabela 2.11: Registo do número de cargas recebidas para tratamento, bem com o valor médio da concentração de cada um dos metais (Cu, Fe, Ni e Zn) presente em cada tipo de efluente, referente ao ano de 2006.....	75

Tabela 2.12: Registo do número de cargas recebidas para tratamento, bem com o valor médio da concentração de cada um dos metais (Cu, Fe, Ni e Zn) presente em cada tipo de efluente, referente ao ano de 2007.....	75
Tabela 2.13: Registo do número de cargas recebidas para tratamento, bem com o valor médio da concentração de cada um dos metais (Cu, Fe, Ni e Zn) presente em cada tipo de efluente, referente ao ano de 2008.....	76
Tabela A.2.1: Registo dos valores de volume de ácido sulfúrico a 1M ( $H_2SO_4$ ) e bissulfito de sódio a 0,3 M ( $NaHSO_3$ ) adicionados à reacção, bem como os valores de ORP e pH, em função do tempo de reacção para uma temperatura de 17°C.....	89
Tabela A.2.2: Registo dos valores de volume de ácido sulfúrico a 1M ( $H_2SO_4$ ) e bissulfito de sódio a 0,15 M ( $NaHSO_3$ ) adicionados à reacção, bem como os valores de ORP e pH, em função do tempo de reacção para uma temperatura de 17°C.....	90
Tabela A.2.3: Registo dos valores de volume de ácido sulfúrico a 1M ( $H_2SO_4$ ) e bissulfito de sódio a 0,075 M ( $NaHSO_3$ ) adicionados à reacção, bem como os valores de ORP e pH, em função do tempo de reacção para uma temperatura de 17°C.....	90
Tabela A.2.4: Registo dos valores de volume de ácido sulfúrico a 1M ( $H_2SO_4$ ) e bissulfito de sódio a 0,3 M ( $NaHSO_3$ ), ORP e pH, em função do tempo de reacção, para uma temperatura de 17°C. ....	91
Tabela A.2.5: Registo dos valores de volume de ácido sulfúrico a 1M ( $H_2SO_4$ ) e bissulfito de sódio a 0,3 M ( $NaHSO_3$ ), ORP e pH, em função do tempo de reacção, para uma temperatura de 30°C. ....	91
Tabela A.2.6: Registo dos valores de volume de ácido sulfúrico a 1M ( $H_2SO_4$ ) e bissulfito de sódio a 0,3 M ( $NaHSO_3$ ), ORP e pH, em função do tempo de reacção, para uma temperatura de 45°C. ....	92
Tabela A.2.7: Registo dos valores de volume de soda caustica a 0,3 M ( $NaOH$ ) e hipoclorito de sódio a 0,13 M ( $NaOCl$ ) adicionados à reacção, bem como os valores de ORP e pH, em função do tempo de reacção para uma temperatura de 18°C. ....	94
Tabela A.2.8: Registo dos valores de volume de soda caustica a 0,3 M ( $NaOH$ ) e hipoclorito de sódio a 0,0650 M ( $NaOCl$ ) adicionados à reacção, bem como os valores de ORP e pH, em função do tempo de reacção para uma temperatura de 18°C. ....	94



Tabela A.2.9: Registo dos valores de volume de soda caustica a 0,3 M ( <i>NaOH</i> ) e hipoclorito de sódio a 0,0325 M ( <i>NaOCl</i> ) adicionados à reacção, bem como os valores de ORP e pH, em função do tempo de reacção para uma temperatura de 18°C. ....	95
Tabela A.2.10: Registo dos valores de volume de soda caustica a 0,3M ( <i>NaOH</i> ) e hipoclorito de sódio a 0,13M ( <i>NaOCl</i> ), bem como os valores de ORP e pH em função do tempo de reacção, para uma temperatura de 18°C.....	95
Tabela A.2.11: Registo dos valores de volume de soda caustica a 0,3M ( <i>NaOH</i> ) e hipoclorito de sódio a 0,13M ( <i>NaOCl</i> ), bem como os valores de ORP e pH em função do tempo de reacção, para uma temperatura de 30°C.....	96
Tabela A.2.12: Registo dos valores de volume de soda caustica a 0,3M ( <i>NaOH</i> ) e hipoclorito de sódio a 0,13M ( <i>NaOCl</i> ), bem como os valores de ORP e pH em função do tempo de reacção, para uma temperatura de 45°C.....	96
Tabela A.2.13: Dados relativos às condições experimentais (iniciais e finais), bem com a dosagem e sequência de reagentes utilizados tendo em conta o 1º conjunto de ensaios de Jar – Test referentes ao efluente crítico em ferro (Fe).....	97
Tabela A.2.14: Dados relativos às condições experimentais (iniciais e finais), bem com a dosagem e sequência de reagentes utilizados tendo em conta o 2º conjunto de ensaios de Jar – Test referentes ao efluente crítico em ferro (Fe).....	97
Tabela A.2.15: Dados relativos às condições experimentais (iniciais e finais), bem com a dosagem e sequência de reagentes utilizados tendo em conta o 1º conjunto de ensaios de Jar – Test referentes ao efluente crítico em níquel (Ni). ....	98
Tabela A.2.16: Dados relativos às condições experimentais (iniciais e finais), bem com a dosagem e sequência de reagentes utilizados tendo em conta o 2º conjunto de ensaios de Jar – Test referentes ao efluente crítico em níquel (Ni). ....	98
Tabela A.2.17: Dados relativos às condições experimentais (iniciais e finais), bem com a dosagem e sequência de reagentes utilizados tendo em conta o 1º conjunto de ensaios de Jar – Test referentes ao efluente crítico em ferro (Fe) e níquel (Ni). ....	99
Tabela A.2.18: Dados relativos às condições experimentais (iniciais e finais), bem com a dosagem e sequência de reagentes utilizados tendo em conta o 2º conjunto de ensaios de Jar – Test referentes ao efluente crítico em ferro (Fe) e níquel (Ni). ....	99

Tabela A.3.1: Registo dos valores da concentração de $\text{Cr}^{6+}$ ao longo do tempo, para uma concentração de bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) a 0,3 M à temperatura de 17°C. ....	101
Tabela A.3.2: Registo dos valores da concentração de $\text{Cr}^{6+}$ ao longo do tempo, para uma concentração de bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) a 0,15 M à temperatura de 17°C. ....	101
Tabela A.3.3: Registo dos valores da concentração de $\text{Cr}^{6+}$ ao longo do tempo, para uma concentração de bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) a 0,075 M à temperatura de 17°C. ....	102
Tabela A.3.4: Registo dos valores da concentração de $\text{Cr}^{6+}$ ao longo do tempo, para uma temperatura de 17°C. ....	105
Tabela A.3.5: Registo dos valores da concentração de $\text{Cr}^{6+}$ ao longo do tempo, para uma temperatura de 30°C. ....	105
Tabela A.3.6: Registo dos valores da concentração de $\text{Cr}^{6+}$ ao longo do tempo, para uma temperatura de 45°C. ....	105
Tabela A.3.7: Registo dos valores da concentração de $\text{CN}^-$ ao longo do tempo, para uma concentração de hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) a 0,13 M à temperatura de 18°C. ....	115
Tabela A.3.8: Registo dos valores da concentração de $\text{CN}^-$ ao longo do tempo, para uma concentração de hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) a 0,065 M à temperatura de 18°C. ....	115
Tabela A.3.9: Registo dos valores da concentração de $\text{CN}^-$ ao longo do tempo, para uma concentração de hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) a 0,0325 M à temperatura de 18°C. ....	115
Tabela A.3.10: Registo dos valores da concentração de $\text{CN}^-$ ao longo do tempo, para uma temperatura de 18°C. ....	119
Tabela A.3.11: Registo dos valores da concentração de $\text{CN}^-$ ao longo do tempo, para uma temperatura de 30°C. ....	119
Tabela A.3.12: Registo dos valores da concentração de $\text{CN}^-$ ao longo do tempo, para uma temperatura de 45°C. ....	120
 Tabela A.4.1: Registo das condições de operação utilizadas experimentalmente. Nomeadamente valores referentes ao volume e concentração inicial de crómio hexavalente ( $\text{Cr (VI)}$ ), concentração de bissulfito de sódio, ácido sulfúrico e temperatura de operação. ....	 129
Tabela A.4.2: Valores referentes à massa molecular e concentrações de bissulfito de sódio e ácido sulfúrico.....	129

Tabela A.4.3: Registo dos valores de $C_{Cr^{6+}} \text{ diluída}$ e dos valores de $C_{Cr^{6+}}$ após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma dosagem de $NaHSO_3$ a 0,3 M.....	130
Tabela A.4.4: Registo dos valores de $C_{Cr^{6+}} \text{ diluída}$ e dos valores de $C_{Cr^{6+}}$ após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma dosagem de $NaHSO_3$ a 0,15 M.....	130
Tabela A.4.5: Registo dos valores de $C_{Cr^{6+}} \text{ diluída}$ e dos valores de $C_{Cr^{6+}}$ após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma dosagem de $NaHSO_3$ a 0,075 M.....	130
Tabela A.4.6: Registo dos valores de $C_{Cr^{6+}}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma dosagem de $NaHSO_3$ (0,3 M). ....	131
Tabela A.4.7: Registo dos valores de $C_{Cr^{6+}}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma dosagem de $NaHSO_3$ (0,15 M). ....	131
Tabela A.4.8: Registo dos valores de $C_{Cr^{6+}}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma dosagem de $NaHSO_3$ (0,075 M). ....	131
Tabela A.4.9: Registo dos valores de $C_{Cr^{6+}} \text{ diluída}$ e dos valores de $C_{Cr^{6+}}$ após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma temperatura de operação de 17°C. ....	132
Tabela A.4.10: Registo dos valores de $C_{Cr^{6+}} \text{ diluída}$ e dos valores de $C_{Cr^{6+}}$ após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma temperatura de operação de 30°C. ....	132
Tabela A.4.11: Registo dos valores de $C_{Cr^{6+}} \text{ diluída}$ e dos valores de $C_{Cr^{6+}}$ após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma temperatura de operação de 45°C. ....	132

Tabela A.4.12: Registo dos valores de $C_{Cr^{6+}}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma temperatura de 17°C. ....	133
Tabela A.4.13: Registo dos valores de $C_{Cr^{6+}}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma temperatura de 30°C. ....	133
Tabela A.4.14: Registo dos valores de $C_{Cr^{6+}}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma temperatura de 45°C. ....	134
Tabela A.4.15: Registo das condições de operação utilizadas experimentalmente.....	134
Tabela A.4.16: Valor referente à massa molecular e concentrações de hipoclorito de sódio e soda caustica. ....	135
Tabela A.4.17: Registo dos valores de $C_{CN^{-} \text{ diluída}}$ e dos valores de $C_{CN^{-}}$ após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma dosagem de NaOCl (0,13 M). ....	135
Tabela A.4.18: Registo dos valores de $C_{CN^{-} \text{ diluída}}$ e dos valores de $C_{CN^{-}}$ após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma dosagem de NaOCl (0,065 M). ....	135
Tabela A.4.19: Registo dos valores de $C_{CN^{-} \text{ diluída}}$ e dos valores de $C_{CN^{-}}$ após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma dosagem de NaOCl (0,0325 M). ....	136
Tabela A.4.20: Registo dos valores de $C_{CN^{-}}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k'$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma dosagem de NaOCl (0,13 M).....	136
Tabela A.4.21: Registo dos valores de $C_{CN^{-}}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k'$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma dosagem de NaOCl (0,065 M).....	136

Tabela A.4.22: Registo dos valores de $C_{CN^-}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k'$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma dosagem de NaOCl (0,0325 M).....	137
Tabela A.4.23: Registo dos valores de $C_{CN^-}$ diluída e dos valores de $C_{CN^-}$ após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma temperatura de operação de 18°C. ....	137
Tabela A.4.24: Registo dos valores de $C_{CN^-}$ diluída e dos valores de $C_{CN^-}$ após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma temperatura de operação de 30°C. ....	137
Tabela A.4. 25: Registo dos valores de $C_{CN^-}$ diluída e dos valores de $C_{CN^-}$ após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma temperatura de operação de 45°C. ....	138
Tabela A.4.26: Registo dos valores de $C_{CN^-}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k'$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma temperatura de 18°C. ....	138
Tabela A.4.27: Registo dos valores de $C_{CN^-}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k'$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma temperatura de 30°C. ....	138
Tabela A.4.28: Registo dos valores de $C_{CN^-}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k'$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma temperatura de 45°C. ....	139
 Tabela A.7.1: Registo dos valores limite de emissão do efluente final na ECTRI, após o seu tratamento. ....	167
Tabela A.7. 2: Tabela relativa aos critérios de admissão, tendo em conta a análise sobre o resíduo. ....	168
Tabela A.7. 3: Tabela relativa aos critérios de aceitação, tendo em conta a análise sobre o eluato. ....	169



## Nomenclatura

$HNO_3$		Ácido nítrico
$H_2SO_4$		Ácido sulfúrico
$H_2O$		Água
$NaAlO_2$		Aluminato de sódio
$Al$		Alumínio
$N_2$		Azoto
$Na_2CO_3$		Bicarbonato de sódio
$NaHSO_4$		Bissulfato de sódio
$NaHSO_3$		Bissulfito de sódio
$Cd$		Cádmio
$NaHCO_3$		Carbonato de sódio
$OCN^-$		Cianato
$NaOCN$		Cianato de sódio
$CN^-$		Cianeto “livre”
$[Fe(CN)_6]^{4-}$		Cianeto de ferroso
$HCN$		Cianeto de hidrogénio
$NaCN$		Cianeto de sódio
$[Fe(CN)_6]^{3-}$		Cianeto férrico
$CNCl$		Cloreto de cianogénio
$NaCl$		Cloreto de sódio
$FeCl_3$		Cloreto férrico
$Co$		Cobalto
$Cu$		Cobre
$C_{H_2O}^{1/2}$	mg/L	Concentração de água
$C_{NaHSO_3}$	mg/L	Concentração de bissulfito de sódio
$[NaHSO_3]$	mg/L	Concentração de bissulfito de sódio
$C_{OCl^-}^{1/2}$	mg/L	Concentração de cianato
$[CN^-]$	mg/L	Concentração de cianeto
$C_{CN^-}$	mg/L	Concentração de cianeto
$[CN^-]_t$	mg/L	Concentração de cianeto ao longo do tempo
$[Cr(VI)]$	mg/L	Concentração de crómio hexavalente
$C_{Cr^{6+}}$	mg/L	Concentração de crómio hexavalente
$C_{H_2CrO_4}$	mg/L	Concentração de crómio sob forma de cromato
$C_{NaOCl}$	mg/L	Concentração de hipoclorito de sódio
$[NaOCl]$	mg/L	Concentração de hipoclorito de sódio
$C_{NaOH}$	mg/L	Concentração de soda cáustica
$[Fe]_{final}$	mg/L	Concentração final de ferro

$[Ferro]_{final}$	mg/L	Concentração final de ferro
$[Ni]_{final}$	mg/L	Concentração final de níquel
$[Níquel]_{final}$	mg/L	Concentração final de níquel
$[CN^-]_0$	mg/L	Concentração inicial de cianeto
$C_{CN_0}$	mg/L	Concentração inicial de cianetos
$[Cr_0^{6+}]$	mg/L	Concentração inicial de crómio hexavalente
$[Cr(VI)_0]$	mg/L	Concentração inicial de crómio hexavalente
$[Ferro]_{inicial}$	mg/L	Concentração inicial de ferro
$[Níquel]_{inicial}$	mg/L	Concentração inicial de níquel
$[Ferro]_{mínima}$	mg/L	Concentração mínima de ferro
$[Níquel]_{mínima}$	mg/L	Concentração mínima de níquel
$k$	$min^{-1}$	Constante cinética
$k'$	$min^{-1}$	Constante cinética de 1ª ordem aparente
$k_{experimental}$	$min^{-1}$	Constante cinética experimental
$k_{otimizado}$	$min^{-1}$	Constante cinética otimizada
$R$	J/mol.L	Constante dos gases
$R^2$		Correlação
$CrO_4^{2-}$		Cromato
$Cr(VI)$		Crómio hexavalente
$Cr^{6+}$		Crómio hexavalente
$Cr(III)$		Crómio trivalente
$Cr^{3+}$		Crómio trivalente
$m$		Declive
$Cr_2O_7^{2-}$		Dicromato
$H_2Cr_2O_7$		Ácido dicromato
$CO_2$		Dióxido de carbono
$E_a$	kJ/mol	Energia de activação
$S$		Enxofre
$\chi$		Espessura da camada dupla
$FD$		Factor de diluição
$A$	$min^{-1}$	Factor pré-exponencial
$Fe$		Ferro
$Fe(III)$		Ferro – férrico
$Fe(II)$		Ferro – ferroso
$Ca(OH)_2$		Hidróxido de cálcio (cal)
$Mg(OH)_2$		Hidróxido de magnésio
$NaOH$		Hidróxido de sódio (soda cáustica)
$Fe(OH)_4^-$		Hidróxido férrico
$NaOCl$		Hipoclorito de sódio
$M_{H_2SO_4}$	g/mol	Massa molecular de ácido sulfúrico
$M_{NaHSO_3}$	g/mol	Massa molecular de bissulfito de sódio
$M_{CN}$	g/mol	Massa molecular de cianeto
$M_{NaCN}$	g/mol	Massa molecular de cianeto de sódio
$M_{H_2CrO_4}$	g/mol	Massa molecular de cromato



$M_{Cr}$	<i>g/mol</i>	Massa molecular de crómio
$M_{NaOH}$	<i>g/mol</i>	Massa molecular de hidróxido de sódio
$M_{NaOCl}$	<i>g/mol</i>	Massa molecular hipoclorito de sódio
$Ni$		Níquel
$n$		Ordem de reacção
$H_2O_2$		Peróxido de hidrogénio
$pH$	<i>Esc. Sorensen</i>	pH
$pH_{descida}$	<i>Esc. Sorensen</i>	pH de descida
$pH_{precipitação}$	<i>Esc. Sorensen</i>	pH de precipitação
$pH_{inicial}$	<i>Esc. Sorensen</i>	pH inicial
$PAC$		Poli – cloreto de alumínio
$ORP$	<i>mV</i>	Potencial de oxidação – redução
$\psi$		Potencial psi
$\zeta$	<i>mV</i>	Potencial zeta
$Ag$		Prata
$Al_2(SO_4)_3$		Sulfato de alumínio
$Cr_2(SO_4)_3$		Sulfato de crómio trivalente
$Na_2SO_4$		Sulfato de sódio
$Fe(SO_4)_3$		Sulfato férrico
$FeSO_4$		Sulfato ferroso
$Na_2S$		Sulfureto de sódio
$T$	<i>°C</i>	Temperatura
$t$	<i>min</i>	Tempo
$TMT - 15$		Trimercapto – s – triazina
$r_{CN^-}$	<i>mg/dm<sup>3</sup>.min</i>	Velocidade de reacção de cianetos
$r_{H_2CrO_4}$	<i>mg/dm<sup>3</sup>.min</i>	Velocidade de reacção de crómio sob a forma de cromato
$r$	<i>mg/dm<sup>3</sup>.min</i>	Velocidade de reacção global
$r_{H_2CrO_4_0}$	<i>mg/dm<sup>3</sup>.min</i>	Velocidade inicial da reacção global de crómio sob a forma de cromato
$r_{CN_0^-}$	<i>mg/dm<sup>3</sup>.min</i>	Velocidade inicial de reacção de cianetos
$V$	<i>L</i>	Volume
$V_{solução}$	<i>L</i>	Volume de solução
$V_{final}$	<i>L</i>	Volume final
$V_{inicial}$	<i>L</i>	Volume inicial
$Zn$		Zinco



# Índice

Resumo .....	VII
Abstract .....	IX
Índice de Figuras .....	XI
Índice de Tabelas .....	XV
Nomenclatura.....	XXIII
1    Revisão bibliográfica .....	1
1.1    Processos físico – químicos.....	1
1.2    Processo de tratamento realizado na empresa.....	27
2    Análise e Discussões.....	33
2.1    Estudo referente à reacção de redução de Cr(VI). ....	33
2.2    Estudo referente à reacção oxidação de cianetos (CN <sup>-</sup> ). ....	47
2.3    Ensaio de Jar – Test. ....	63
2.4    Caracterização e classificação de lamas provenientes do processo.....	71
2.5    Triagem de efluentes (2006/2007/2008). ....	75
3    Conclusões .....	77
4    Referencias Bibliográficas .....	81
Anexos.....	83
Anexo 1 – Procedimentos experimentais.....	83
Anexo 2 – Observações experimentais.....	89
Anexo 3 – Tratamento de Resultados .....	101
Anexo 4 – Tabelas .....	129
Anexo 5 – Exemplo de cálculos.....	141
Anexo 6 – Algoritmo em Matlab .....	155
Anexo 7 – Valores limite estipulados pelo decreto de lei e licença ambiental.....	167
Anexo 8 – Especificações de equipamentos .....	171



# **1 Revisão bibliográfica**

## **1.1 Processos físico – químicos**

Os processos físico químicos podem ser subdivididos em dois tipos: os processos físico – químicos tradicionais que actuam através de acção de produtos químicos coagulantes e floculantes e processos físico – químicos electrolíticos que utilizam a electrólise de modo a promover a coagulação e floculação.

Os processos físico – químicos tradicionais consistem na formação de flocos ou compostos insolúveis de impurezas em estado coloidal, de suspensões contendo sais de metais pesados, etc., pela adição de coagulantes químicos, e posteriormente, através da decantação ou flotação removê-los.

Para a promover a floculação é necessário a presença de coagulantes químicos tais como: coagulantes de sais de alumínio e de ferro, que reagente com a alcalinidade contida ou adicionada nas águas residuais, formando assim hidróxidos que destabilizam coloides, partículas em suspensão, etc., pela redução do seu potencial zeta a valores próximos de zero, denominado ponto isoeléctrico.

Os processos físico – químicos electrolíticos, normalmente, envolvem a presença de um reactor electroquímico, no qual é alimentado uma corrente eléctrica de modo a provocar uma mudança química ou uma migração de iões.

Tendo em conta que o processo físico – químico tradicional é constituído por um conjunto de processos que promovem o tratamento de efluentes industriais, tais como: a redução de crómio hexavalente a crómio trivalente; a oxidação de cianetos; neutralização; coagulação/floculação; precipitação; decantação e desidratação de lamas.

### **1.1.1 Redução de crómio hexavalente**

O crómio hexavalente Cr(VI), quando encontrado no esgoto industrial, é considerado um potencial contaminante de solos e águas subterrâneas. Os efluentes mais

comuns são os passivadores crômicos da galvanoplastia, banhos de cromagens, passivadores crômicos de pinturas epox (electrostáticas) e águas de lavagem destes processos.<sup>[1, 2]</sup> Os dois estados de oxidação de crómio mais comuns na natureza são Cr(III) e Cr(VI), no entanto também se encontra na forma de Cr(0), Cr(II) e Cr(V). Os aniões comuns de Cr(VI), cromato ( $CrO_4^{2-}$ ) (pH>6.5) e dicromato ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) (pH<6.5) são considerados fortes oxidantes, onde o cromato é conhecido pelas suas propriedades cancerígenas e suspeito de ser agente mutagénico e teratogénico.<sup>[1, 2, 3]</sup>

A estrutura dos complexos de crómio é muito estável e difícil de destruir, sendo a sua toxicidade altamente dependente do seu estado de oxidação.

O crómio (VI) é conhecido pela sua elevada toxicidade nos humanos, plantas, animais e micro – organismos que habitam em meios aquáticos, consequência da sua elevada mobilidade no meio ambiente.<sup>[3, 4, 5]</sup> Por outro lado, o Cr(III) é apresenta uma menor toxicidade, devido essencialmente à sua baixa solubilidade em meio líquido e à sua fácil precipitação na forma de hidróxidos insolúveis (maioritariamente  $Cr_2O_3$  e  $Cr(OH)_3$ ) sob condições alcalinas ou até mesmo em condições ligeiramente ácidas. O Cr(III) é facilmente precipitado ou absorvido por uma grande variedade de substratos orgânicos e inorgânicos com valores próximos de pH neutro. Os compostos de Cr(III) são considerados 10-100 vezes menos tóxico quando comparado com o Cr(VI), sendo ainda considerado como um nutriente essencial para os humanos e animais. O Cr(III) tende a associar-se com a fase sólida e possui pouca mobilidade no meio ambiente. Por estas razões o ramo da química ambiental dá grande importância a todo um conjunto de processos de redução de Cr(VI).<sup>[1, 2, 3, 5, 6]</sup>

Para tal, a remoção de crómio, especialmente do Cr(VI), é um processo essencial que deve ser aplicado em efluentes industriais que contenham o mesmo, de modo a imobilizá-los e reduzir a sua toxicidade.

Apesar do Cr(III) formar  $Cr(OH)_3$  (precipitado hidróxido), o crómio hexavalente (Cr(VI)) persiste como um ião mesmo quando o pH é aumentado pela adição de bases. O crómio hexavalente não pode ser removido como um hidróxido, contudo pode ser convertido a Cr(III) por redução química.

A remoção de Cr(VI) de águas residuais, por redução química, envolve duas etapas: a redução de Cr(VI) sob condições ácidas (pH 2-3) e a precipitação de Cr(III) na forma de espécies hidróxidas. Esta reacção ocorre rapidamente a um pH <2,5 e envolve a adição de

agentes redutores fortes, até a reacção estar completa. Estes reagentes são consumidos na reacção química e não podem ser recuperados para uma possível reutilização. A utilização destes reagentes provoca também um aumento do volume de lama gerado. Após a redução de Cr(VI), o Cr(III) é precipitado sob a forma de hidróxidos e as lamas geradas são secas e armazenadas. [1, 2, 5, 6, 7, 8, 9]

Os agentes redutores mais utilizados no processo de redução de Cr(VI) a Cr(III) são: o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ); Bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ); meta – bissulfito de sódio; sulfato ferroso e peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). No entanto, alguns dos agentes redutores supra mencionados exibem também eles toxicidade e podem causar problemas ambientais adicionais, enquanto que os restantes agentes, Fe(II) e  $\text{NaHSO}_3$  são ineficazes em condições alcalinas. [5, 6, 9]

O Cr(VI) pode ser reduzido eficazmente pelo Fe(II) e pelo enxofre (bissulfito e meta – bissulfito de sódio), através de reacção química, em que as velocidades de reacção dependem de diversos parâmetros, tais como: pH; temperatura; oxigénio dissolvido e concentrações de Cr(VI). A reacção química de Cr(VI) pelo bissulfito de sódio é relativamente rápida, podendo demorar cerca de 10 segundos a várias horas para atingir a redução completa. [9, 10]

A reacção pode ser monitorizada por um medidor de potencial de oxidação redução (ORP). A leitura do valor de ORP pode variar com as características de cada efluente a ser tratado. A mudança de cor de amarelo “carregado” para os vários tons de verde até atingir uma cor azul indica-nos que a reacção de redução de Cr(VI) a Cr(III) está completa. [7] De acordo com alguns estudos efectuados (Sedlak e Chan e Kim et. Al.) demonstraram que a cinética química da redução de Cr(VI) pelo Fe(II) e Bissulfito de sódio segue um mecanismo de primeira ordem. [6, 9] Alguns dos métodos convencionais utilizados para remover o Cr(VI) de águas residuais industriais, são:

Redução química seguida de precipitação

- Adsorção
- Precipitação electroquímica
- Troca iónica
- Foto extracção
- Osmose reversa
- Processos de membrana e biológicos

De referir que a técnica mais utilizada é a redução seguida de precipitação química. Este método apesar de garantir bons resultados quanto à remoção de Cr(VI), tem a desvantagem da produção de lamas que contêm compostos tóxicos e requerer cuidados especiais na sua eliminação. <sup>[1, 2, 8, 9]</sup>

### **1.1.2 Oxidação de cianetos**

A qualidade da água tem vindo cada vez mais a tornar-se um problema sério para o ambiente, de salientar a saúde humana. Por este motivo, torna-se preocupante desenvolver novos métodos de tratamento de águas residuais, bem como garantir a sua eficiência. <sup>[11]</sup>

As águas residuais de diversas indústrias tais como: indústrias de galvanoplastia, endurecimento de aço, gasificação de carvão, refinação de petróleo, produção de gás, farmacêuticas, indústrias termo – eléctricas, operações mineiras e etc., contêm várias formas de cianetos. <sup>[12, 13, 14, 15, 16]</sup>

A sua forte afinidade com metais, transforma-o num agente favorável para acabamentos dos mesmos, formando dessa maneira complexos com grande parte dos metais. <sup>[14]</sup>

A presença de cianetos na sua forma livre e em complexos em grande parte dos efluentes industriais, impôs por essa razão, muitos problemas ambientais devido à sua elevada toxicidade e baixa degradação por meio de tratamentos convencionais, mesmo para concentrações reduzidas. <sup>[12, 13, 14, 15]</sup>

A conversão dessas substâncias tóxicas em produtos não tóxicos é importante, sobretudo antes que seja eliminado ou descarregado em canais. Deste modo são evitados sérios danos no meio ambiente. <sup>[12]</sup>

O processo de tratamento de cianetos pode ser classificado com um processo de destruição alcalina versus processos físicos de recuperação de cianetos. A maior parte dos processos de destruição de cianetos opera tendo em conta o princípio da conversão de cianeto num ou mais compostos menos tóxicos, tais como amónia, cianato (OCN<sup>-</sup>), nitrato e carbonato através da reacção de oxidação. <sup>[17]</sup>

Existem vários procedimentos para o tratamento de cianetos e são compostos por vários métodos, tais como: físico – químicos; adsorção; complexação e/ou oxidação. Estes



métodos envolvem na maior parte, processos de separação ou destruição e podem ocorrer naturalmente.

O facto do átomo de carbono e/ou azoto (na molécula de cianeto) estar sujeito a mudanças, no seu estado de oxidação, o processo de destruição é normalmente designado como método de oxidação. <sup>[12]</sup>

A força de ligação cianeto – metal é classificada da seguinte forma, tendo em conta o valor de pH à qual a ocorre a dissociação. <sup>[14, 17]</sup> Os complexos de cianeto – metal de Zn, Cd, Ni e Cu são alguns exemplos de cianetos dissociáveis com ácido fraco. Os complexos de cianeto – metal de Co, Fe e Ag são considerados cianetos dissociáveis com ácido forte. <sup>[14]</sup>

**Tabela 1. 1:** Cianocomplexos metálicos – Estabilidade relativa

<i><b>Caracterização</b></i>	<i><b>Principais compostos</b></i>
<b>Cianetos livres</b>	<i>CN, HCN</i>
<b>Compostos simples</b>	
• <b>Facilmente solúveis</b>	<i>NaCN, KCN, Ca(CN)<sub>2</sub>, Hg(CN)<sub>2</sub></i>
• <b>Relativamente solúveis</b>	<i>Zn(CN)<sub>2</sub>, Cd(CN)<sub>2</sub>, CuCN, Ni(CN)<sub>2</sub>, AgCN</i>
<b>Complexos fracos</b>	<i>Zn(CN)<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Cd(CN)<sub>3</sub>, Cd(CN)<sub>4</sub><sup>-</sup></i>
<b>Complexos moderadamente fortes</b>	<i>Cu(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cu(CN)<sub>3</sub><sup>-2</sup>, Ni(CN)<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup></i>
<b>Complexos fortes</b>	<i>Fe(CN)<sub>6</sub><sup>-4</sup>, Co(CN)<sub>6</sub><sup>-4</sup></i>

Existem inúmeros métodos de oxidação que estão usualmente disponíveis para o tratamento de cianetos contendo efluentes com diferentes graus de eficiência, oxidação química, oxidação biológica, decomposição electroquímica, fotocatalítica e oxidação catalítica. <sup>[14, 17, 18, 19]</sup>

Os métodos mais comuns são a oxidação química, na qual se inclui a cloração (com hipoclorito de sódio) processos com dióxido de enxofre e oxigénio, processos com o uso de peróxido de hidrogénio e processos que envolvem a ozonolização. <sup>[12]</sup>

O processo de cloração alcalina de cianetos consiste na oxidação de compostos cianetados por acção de cloro gasoso ou de compostos de cloro (hipocloritos).

O resultado do conhecimento já adquirido e da simplicidade operacional do processo, este é o mais utilizado no tratamento de efluentes cianetados. No entanto, é um processo que gradualmente vem sendo substituído por outros, os quais não apresentem limitações pertinentes ao processo da cloração alcalina.

Essas limitações são essencialmente de origem económica:

- Alto gasto de agente oxidante para oxidação completa dos compostos;
- Necessidade de um controlo rigoroso do pH, com a finalidade de impedir a libertação de cloreto cianogénico, que por sua vez é altamente tóxico;
- Necessidade de monitorizar a salinidade do efluente após o tratamento, quanto aos níveis de cloro residual;
- Impossibilidade de degradar ferrocianetos;
- Impossibilidade de recuperar cianetos ou metais complexados
- Formação de compostos organo – clorados durante o processo.

No entanto, existem inúmeros de factores que justificam o tratamento pelo processo de cloração alcalina:

- Reacções rápidas e completas;
- Degradação de metais pesados em soluções;
- Disponibilidade de cloro sob formas diversas;
- Possibilidade de condução do processo em operação contínua ou em descontínuo;
- Simplicidade operacional.

### 1.1.3 Neutralização <sup>[7]</sup>

No processo de tratamento de resíduos não são permitidos efluentes de águas residuais excessivamente ácidas nem excessivamente alcalinas, para a descarga directa das águas superficiais. Por essa razão, um dos tratamentos químicos mais comum de águas residuais é o ajuste de pH. O processo de ajuste de pH para valores próximos de 7 é designado de *neutralização*. Uma gama de pH situado entre 5 a 10 poderá ser aceitável para o pré-tratamento reunindo as condições necessárias de modo a atingir o efeito

pretendido, contudo para limites mais apertados nomeadamente valores de pH situados entre 6.0 a 8.5 são mais comuns para descargas directas.

Com descargas de águas residuais a um valor de pH baixo para um sistema de esgoto pode desencadear reacções químicas adversas, isto é, quando o ião de cianeto nas águas residuais entra em contacto com resíduos com pH baixo, esta combinação cria a formação de gás cianeto de hidrogénio (*HCN*) também conhecido por ácido cianúrico, sendo altamente tóxico. Os sulfuretos presentes nas águas residuais podem também gerar a formação do gás de sulfureto de hidrogénio quando o pH é baixo. Ambos os gases podem prejudicar a manutenção de esgotos e trabalhadores, reflexo da sua elevada toxicidade, sendo assim necessário um maior controlo e cuidado no tratamento em áreas fechadas.

As características das águas residuais a serem neutralizadas variam de planta para planta e mesmo dentro da própria instalação. A optimização de um ponto de vista económico, da correcção do pH requer frequentemente uma relação de custos entre a neutralização completa do resíduo (ajuste do pH para pH 7.0) a o produto químico ou diluição de modo atingir o valor de pH de controlo que se situa dentro dos limites de descargas permitidos.

Verifica-se então que o processo de neutralização é mais do que uma simples misturas de valores computadorizados de agentes neutralizantes com águas residuais. É também um projecto de processo bem sucedido que inclui várias análises de um número de elementos que influencia o próprio projecto. Esses elementos devem ser analisados numa sequência planeada antes do projecto, de modo que os resultados obtidos da instalação sejam eficazes e económicos, tanto ao nível dos custos de capital como de operação. A sequência de elementos de preocupação e de sucesso são mencionados em seguida:

1. Características das águas residuais (alcalinidade e acidez) e variabilidade;
2. Caudal das águas residuais e variabilidade;
3. Critérios de descarga;
4. Performance e análise de custos de agentes neutralizantes alternativos;
5. Selecção de agentes neutralizantes e efeitos de reacção;
6. Selecção do processo de neutralização;
7. Projecto de instalação, construção, arranque e formação do operador.

### 1.1.3.1 – Agentes neutralizantes

**Agentes alcalinos** – As bases mais utilizadas na neutralização de resíduos ácidos são analisadas, oportunamente.

**Cal.** A cal, como se sabe, existe em várias formas, por causa da sua viabilidade e seu relativo baixo custo, é a base mais frequentemente utilizada para neutralizar o ácido. A sua principal desvantagem é a lama e a produção em escala da formação de sais de cálcio insolúveis.

Os compostos de cal dissolve e reage lentamente e requer um tempo de contacto relativamente longo e elevados níveis de capacidade de mistura, de modo a promover as reacções necessárias para a neutralização. A neutralização com cal, de ácidos fortes a níveis de pH próximos de 5, raramente exhibe problemas ao nível do processo de tratamento. Para valores de pH entre 5 a 9, o depósito (lamas) formado depende de vários factores tais como: a utilização da cal, se os sólidos das águas residuais são recirculados como sementes e das características da água residual. A adição de cal efectuada para valores de pH situados na gama de 9 a 11 pode causar a formação de lamas com elevado poder aderente e de características de elevada rigidez, que por sua vez devem ser removidas de modo a evitar o entupimento do sistema.

**Soda cáustica.** A soda cáustica ( $NaOH$ ) encontra-se disponível, contudo a sua utilização típica não é considerada prática na aplicação em tratamento de águas residuais devido a potenciais problemas de segurança associados com o manuseamento e dissolução do material. Por essa razão, apenas a soda cáustica líquida é aqui evidenciada e alvo de discussão.

A soda cáustica tem elevados custos (económicos), contudo oferece inúmeras vantagens ao nível de custos de capital e de manutenção de operação. A soda cáustica é um agente neutralizante forte e possui uma velocidade reacção rápida, reduzindo assim os requisitos de armazenamento. É também um produto químico “limpo”, em termos de necessidades de alimentação e armazenamento, levando à produção de menor quantidade de lamas, quando comparada com os compostos baseados em cal.

**Bicarbonato de sódio.** Sendo o sal de um ácido fraco  $H_2CO_3$ , o bicarbonato de sódio ( $NaHCO_3$ ), é um agente altamente tamponizante. Apesar de não ser um agente neutralizante forte, é bastante útil para introduzir alcalinidade (ou acidez), pois fornece espécies de bicarbonato a um pH próximo da neutralidade. É utilizado na neutralização como agente tamponizante primário. É particularmente eficaz para controlo de pH e a alcalinidade em tratamento anaeróbico.

**Carbonato de sódio.** O carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ) pode ser manipulado tendo em conta precauções menos extremas em relação à soda cáustica, quando usado como agente neutralizante. É também menos dispendioso que o bicarbonato de sódio, mas geralmente menos eficaz que o  $NaOH$  ou  $NaHCO_3$  quando usado como agente neutralizante.

**Hidróxido de Magnésio.** O hidróxido de magnésio [ $Mg(OH)_2$ ] é uma base fraca. A utilização de  $Mg(OH)_2$  resulta geralmente num baixo volume de lamas de hidróxido metal. As lamas formadas são mais difíceis de desidratar tendo em conta as lamas geradas pela adição de compostos de cal. A solubilidade do hidróxido de magnésio é baixa à temperatura ambiente e diminui à medida que a temperatura aumenta. Como agente neutralizante, o hidróxido de magnésio possui uma elevada basicidade mas não reagindo com tanta rapidez quanto a soda cáustica e a cal.

**Agentes ácidos** – Em seguida é analisada a grande maioria dos ácidos comuns utilizados na neutralização de águas residuais alcalinas é analisada em seguida.

**Ácido sulfúrico.** O ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) é considerado o produto químico mais comum, sendo utilizado para a neutralização de águas residuais alcalinas. Os sais de sódio solúveis e os sais de cálcio insolúveis são produzidos quando o resíduo alcalino se encontra carregado de sódio e cálcio, respectivamente. O ácido sulfúrico é económico e requer materiais convencionais para armazenamento e alimentação. Contudo, deve-se ter em conta a segurança especial e precaução no seu manuseamento deve-se ter em conta devido ao seu teor corrosivo.

**Dióxido de carbono.** Nos últimos anos tem vindo a tornar-se popular o gás de dióxido de carbono comprimido ( $CO_2$ ) para a neutralização de águas residuais alcalinas. Quando o  $CO_2$  é dissolvido na água residual, este forma um ácido fraco  $H_2CO_3$  que reage com os resíduos cáusticos e neutraliza-os a um pH definido. A neutralização com  $CO_2$  possui o custo mais efectivo quando usado para afinar (calibrar) o pH da água residual em duas (ou mais) fases de processo de neutralização ou quando é necessário um ajuste menor de pH.

**Outros ácidos.** São também utilizados na neutralização outros ácidos, tais como: o ácido clorídrico e ácido nítrico, contudo possuem custos mais elevados e são mais difíceis de manusear que o ácido sulfúrico.

#### 1.1.4 Coagulação e Floculação <sup>[20]</sup>

##### 1.1.4.1 – Destabilização de uma suspensão coloidal

Para permitir a separação de uma suspensão coloidal em condições de velocidade satisfatória, sob a influência do peso, é necessário aglomerar os coloides para formar partículas de tamanho bastante superior. Portanto, a suspensão deve transformar-se por meios artificiais. Esta transformação resulta de duas adições diferentes:

1) Uma destabilização, que se efectua geralmente, por adição de reagentes químicos que, por meio de mecanismos de agregação ou de adsorção, anulam as forças repulsivas ou actuam sobre a hidrofília das partículas coloidais.

2) Uma aglomeração dos coloides “descarregados”, que resulta de diversas forças de atracção entre partículas, entre si, promovendo a formação de flocos.

Entre os especialistas no tratamento de águas, reserva-se o termo de “coagulação” para denominar o fenómeno de destabilização (adição de um sal orgânico para reduzir a espessura da camada dupla eléctrica) e o de “floculação” para aglomeração dos coloides descarregados (adição de um polímero orgânico). Aos reagentes correspondentes se designa respectivamente, **coagulantes e floculantes**. <sup>[21]</sup>

A coagulação é utilizada para a remoção de resíduos de materiais em suspensão ou de formas coloidais. Coloides são partículas que apresentam um tamanho entre 1nm ( $10^{-7}$

cm) a 0,1 nm ( $10^{-8}$  cm). Estas partículas não se conseguem depositar por gravidade devido ao seu reduzido tamanho e peso. Por conseguinte, é difícil remover através do processo de tratamento físico convencional.<sup>[22]</sup>

Para entender o funcionamento do processo de coagulação, é necessário em primeiro lugar, examinar como é que a superfície de carga nas partículas afecta a solução aquosa em redor da partícula.

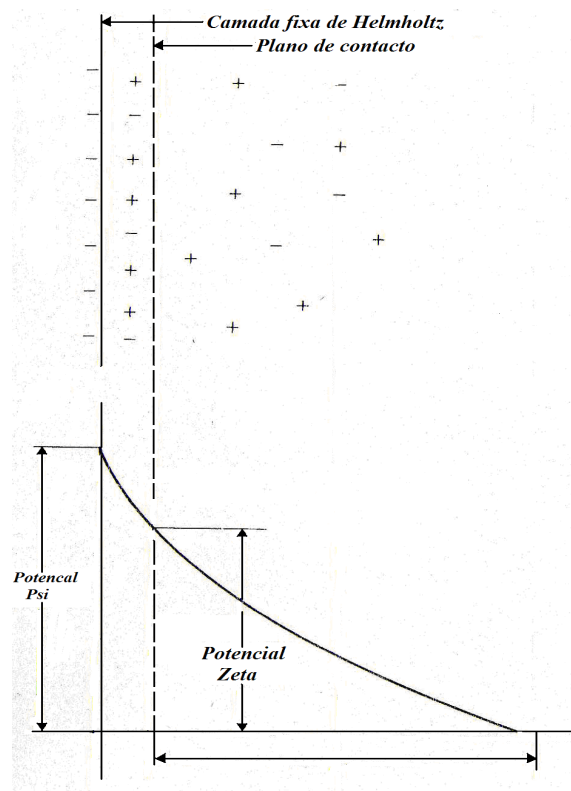
Para tal devemos ter em conta os conceitos de suspensão coloidal, neutralização de cargas e potencial zeta.

Coloides existentes nas águas residuais podem ser tanto hidrofóbicos como hidrofílicos. Os coloides hidrofóbicos (argilas, etc.) não possuem nenhuma afinidade em meio líquido e carecem de estabilidade na presença de electrólitos. São facilmente susceptíveis à coagulação. Coloides hidrofílicos, como as proteínas, exibem uma boa afinidade com a água. A água adsorvida retarda a floculação e necessita frequentemente de tratamento especial para atingir uma coagulação eficaz.

Os coloides possuem propriedades eléctricas que por sua vez, criam uma força de repulsão que impede a aglomeração e respectiva deposição. A estabilização de iões é fortemente adsorvida a uma camada interna fixa à qual fornece uma carga de partícula que varia com a valência e o número de iões adsorvidos.

O potencial psi ( $\psi$ ) é definido como sendo a queda de potencial entre a interface do coloide e o meio de solução. O potencial zeta ( $\zeta$ ) é a queda de potencial entre a zona de deslizamento e o meio de solução e é relacionado à carga de partícula e à espessura da dupla camada. A espessura da dupla camada ( $\chi$ ) é inversamente proporcional à concentração e à valência de electrólitos não específicos (figura 1.1)

Partindo do suposto que a grande maioria dos coloides provenientes de resíduos industriais possuem carga negativa, o potencial zeta é diminuído e a coagulação é induzida pela adição de catiões de valência elevada. Uma coagulação óptima ocorre quando o potencial zeta é zero, sendo definido como o ponto isoeléctrico.<sup>[22]</sup>



**Figura 1.1:** Propriedades electroquímicas de uma partícula coloidal

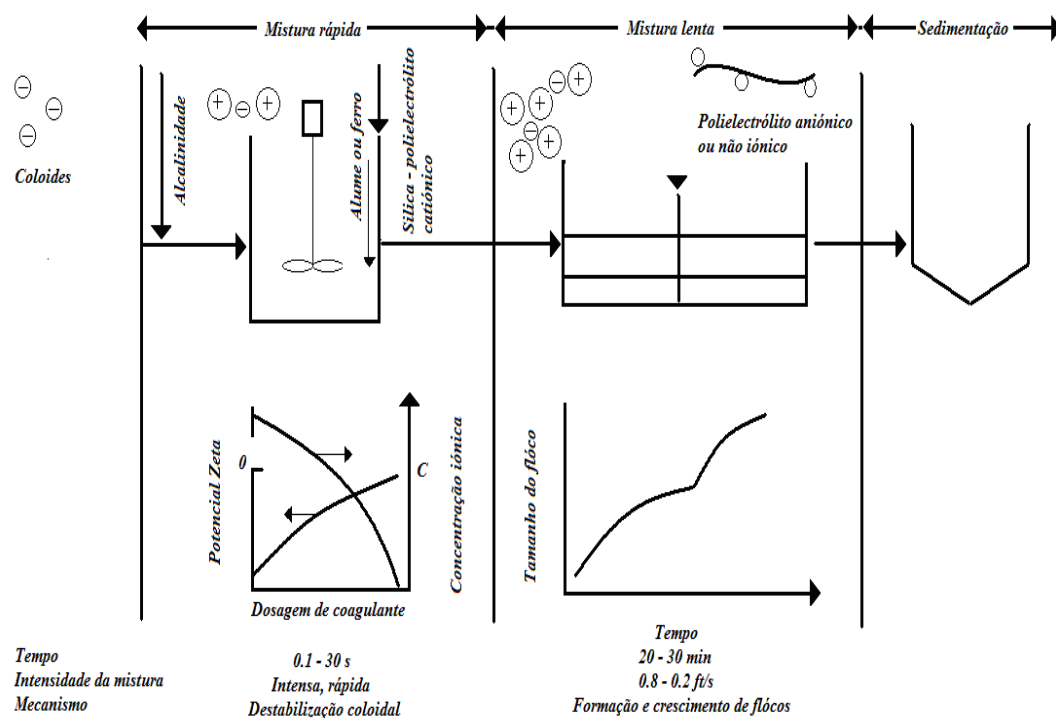
#### 1.1.4.2 – Mecanismo de coagulação:

A adição de catiões de valência elevada, atenua a carga da partícula e a distância da dupla camada e assim reduz o valor de potencial zeta. À medida que o coagulante se dissolve, os catiões neutralizam as cargas negativas nos coloides. Esta ocorrência dá-se antes da formação visível de flocos e antes de se proceder a uma agitação rápida. Os micro – flocos são seguidamente formados, que por sua vez, retêm uma carga positiva numa gama ácida devido à adsorção de  $H^+$ . Esses micro – flocos servem também para neutralizar e rodear as partículas coloidais. A floculação aglomera os coloides com um floco de óxido hidratado. Nesta fase a superfície de adsorção encontra-se também activa. Os coloides não adsorvidos inicialmente são removidos por arrastamento no floco.

Se necessário, a alcalinidade deverá ser primeiramente adicionada (bicarbonato tem a vantagem de fornecer alcalinidade sem elevar o pH). Seguidamente são adicionados sais de alumínio ou férrico. Estes cobrem a partícula de coloide com  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$  e micro –



flocos carregados positivamente. Por último são adicionados os coagulantes auxiliares como a sílica activada e/ou polielectrólitos para a formação de flocos e controlo do potencial zeta. Após a sua adição do reagente alcalino e coagulante é recomendado uma agitação rápida durante 1 a 3 minutos, seguido por floculação com a adição de coagulante auxiliar durante 20 a 30 minutos. A destabilização pode também ser acompanhada pela adição de polímeros catiónicos, levando o sistema a atingir o ponto isoeléctrico sem alterar o pH. Apesar dos polímeros serem 10 a 15 vezes mais eficazes quando comparado com os alumínio e os coagulantes, são consideravelmente mais dispendiosos. O processo do mecanismo de coagulação é apresentado na figura 1.2. <sup>[22]</sup>



**Figura 1.2:** Mecanismo de coagulação.

#### **1.1.4.3 – Testes de jarro (Jar – Test) <sup>[23]</sup>**

É sápiante que é necessário testar as condições de coagulantes e da floculação com suspensões específicas antes de se projectar o sistema de coagulação – floculação. A propriedade da superfície das partículas pode ser bastante complexa e de difícil compreensão. Através de testes simples pode-se obter boas informações para projectar um sistema de coagulação – floculação de uma forma menos dispendiosa quando comparada com os extensos estudos de caracterização. Poderá existir contaminantes solúveis na suspensão, que por sua vez, afectam o processo e através da realização de testes simples com suspensões reais pode-se detectar a presença desses materiais, com maior facilidade quando comparado com análises químicas. Nesses contaminantes pode-se incluir compostos de fosfatos orgânicos que influenciam negativamente muitos processos de coagulação.

Os testes para a selecção das condições óptimas de coagulação e floculação usam normalmente equipamentos relativamente simples, tais como os testes de jarro (Jar-Test) promovendo uma simulação laboratorial à escala de processo.

Devido às reacções complexas envolvidas, a experimentação laboratorial visa essencialmente em estabelecer um pH e uma dosagem de reagentes óptima para o processo de coagulação de águas residuais. Podem ser seguidos dois procedimentos para este fim: o Jar-Test, na qual o pH e o coagulante são variados de modo a atingir as condições de operação óptimas; e o controlo do potencial zeta, na qual o coagulante é adicionado até atingir um valor de potencial zeta igual a zero.

#### **1.1.4.4 – Coagulantes <sup>[23]</sup>**

Os coagulantes usualmente utilizados no tratamento de águas são:

- Coagulantes baseados em alumínio, tais como o sulfato de alumínio, aluminato de sódio, alume de amónia e etc.
- Coagulantes baseados em ferro, tais como sulfato férrico, sulfato ferroso, cloreto férrico e etc.

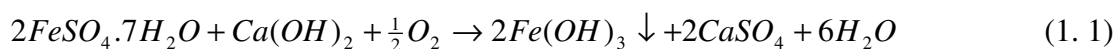
O sulfato de alumínio,  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ , é sem dúvida, o coagulante mais usado, sendo comercialmente conhecido como alume, filtro de alume, ou sulfato de alumina. O filtro de alume é um sólido cristalino de cor branco acinzentado, contendo aproximadamente 17 % de água solúvel  $Al_2O_3$  . encontrando-se disponível em forma de grãos, moída ou pulverizada (pó), bem como em soluções concentradas. <sup>[23]</sup>

O floco de alume é menos solúvel a um pH de aproximadamente 7.0. A carga do floco é positiva abaixo de pH 7.6 e negativa acima de pH 8.2. Entre esses limites a carga do floco é misturada. <sup>[22]</sup>

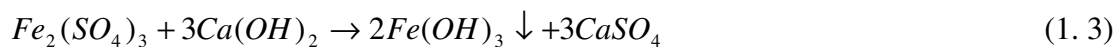
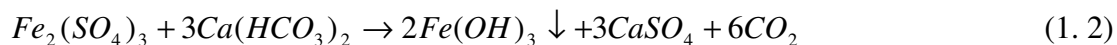
O aluminato de sódio,  $NaAlO_2$ , pode ser usado como um coagulante em casos especiais. A categoria comercial possui uma pureza de aproximadamente 88% e pode ser adquirida tanto como um sólidos ou solução. Consequência do seu elevado custo, o aluminato de sódio é geralmente usado para auxiliar o processo de coagulação em vez de ser utilizado como primeiro coagulante. <sup>[23]</sup>

Os sais férricos são normalmente utilizados como coagulantes, contudo possuem uma desvantagem, a sua dificuldade de manuseamento. Um óxido férrico hidratado insolúvel é produzido numa gama de pH entre 3.0 a 13.0.

O sulfato ferroso,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , apesar de estar disponível em forma de líquido geralmente surge na forma granular. O ião de ferro adicionado à água precipita na forma oxidada de hidróxido férrico. Por essa razão, a adição de cal ou cloro é geralmente necessária de modo a promover uma coagulação eficaz. A coagulação do sulfato ferroso e da cal é apresentado pela equação (1.1). É eficaz para clarificação de águas turbas e para outras reacções conduzidas a valores de pH elevados, como por exemplo na cal amolecida.



O sulfato férrico,  $Fe(SO_4)_3$ , encontra-se disponível comercialmente como um coagulante na forma de um material granular castanho-avermelhado, facilmente solúvel em água. Este reage com água de alcalinidade natural, ou com a adição de materiais alcalinos tais como: a cal ou a soda em pó (equação 1.2 e 1.3).



Por norma, os coagulantes férricos são eficazes para uma ampla gama de pH. O sulfato férrico é particularmente bem sucedido, nas seguintes situações: quando usado para remoção de cor a um valor baixo de pH; para valores elevados de pH. Poderá ainda ser usado para a remoção de ferro e manganês e ainda como um coagulante na precipitação de lamas.

O cloreto férrico,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , é usado inicialmente na coagulação de águas residuais e resíduos industriais, sendo que o seu uso é apenas limitado no caso de tratamento de águas. Normalmente, encontra-se disponível comercialmente em forma sólida ou líquida. O líquido deve ser armazenado e manuseado em tanques e alimentadores resistentes à corrosão devido à sua alta capacidade de corrosão. A reacção de cloreto férrico com alcalinidade natural e adicionada são semelhantes às do sulfato férrico. <sup>[23]</sup>

#### 1.1.4.5 – Floculantes ou coagulantes auxiliares <sup>[23]</sup>

Os floculantes designados também por ajudantes de coagulação, ajudantes de floculação e inclusive ajudantes de filtração, são produtos destinados a favorecer cada uma destas operações. A acção pode exercer ao nível da velocidade de reacção (floculação mais rápida) ou ao nível da qualidade do flóculo (flóculo mais pesado, mais volumoso e mais coerente).

Os floculantes podem classificar-se pela sua natureza (mineral ou orgânica), pela sua origem (sintético ou natural), ou pelo sinal da sua carga eléctrica (aniónico, cationico ou não iónico). <sup>[21]</sup>

Os coagulantes auxiliares beneficiam a floculação promovendo a deposição e a dureza dos flóculos. Os materiais mais utilizados são os polielectrólitos, sílica activada e oxidantes.

Os polímeros sintéticos são de cadeia longa, elevado peso molecular, sendo também considerados produtos químicos orgânicos, comercialmente disponíveis sob uma

ampla variedade de nomes comerciais. Os polieletrólitos são classificados de acordo com o tipo de carga na cadeia do polímero. Aqueles que possuem carga negativa são chamados de aniônicos, os que possuem carga positiva são chamados de catiónicos e finalmente os que não possuem qualquer tipo de carga designam-se por não iónicos. Os aniônicos ou não iónicos são muitas vezes utilizados com coagulantes de metal de modo a fornecer pontes entre os coloides para desenvolver um crescimento de flocos maiores e duros. A dosagem requerida de um floculante auxiliar é geralmente na ordem de 1 a 5 mg/L), onde são adicionadas em conjugação com o alume ou o cloreto férrico. <sup>[22]</sup>

As cargas positivas dos polieletrólito neutralizam a carga negativa dos coloides e anulam o potencial Zeta, tornando-o melhor para uma dada massa de polieletrólitos; existe maior número de macromoléculas e maior probabilidade de encontro com os coloides. <sup>[21]</sup> Em contrapartida, polieletrólitos aniônicos e não-iónicos não anulam o potencial Z.

Na coagulação de algumas águas, polímeros podem promover uma floculação satisfatória utilizando dosagens significativamente reduzidas de alume. As principais vantagens do polímero de substituição são a redução da quantidade de lamas residuais produzidas na coagulação com alume e a alteração da característica da lama formada, promovendo uma desidratação mais eficaz e fácil.

A sílica activada, coagulante auxiliar, oferece a vantagem de aumentar a velocidade de reacção química, dosagem de coagulante reduzida, gama extensa de pH óptimo para operação, e produção de flocos mais densos e duros seguido de rápida deposição. Uma das desvantagens da sílica activada em relação aos polieletrólitos, é o controlo preciso necessário para a preparação e alimentação. A sílica activada é normalmente utilizada com coagulantes de alumínio com uma dosagem entre 7 a 11% da dosagem do alume, expressa em miligramas por litro de  $SiO_2$ .

As argilas podem ser utilizadas no tratamento de águas contendo elevado teor em cor, baixa turbidez, e baixa quantidade de minerais. O floco de ferro ou alumínio produzido sob essas condições é frequentemente muito leve para se depositar facilmente. A adição de argila resulta num aumento de peso que melhoram a deposição (decantação). As partículas de argila podem também adsorver compostos orgânicos de modo a melhorar ainda mais o processo de tratamento. <sup>[22]</sup>

## 1.1.5 Precipitação

### 1.1.5.1 – Precipitação de metais tóxicos de águas residuais industriais

Grande parte dos metais tóxicos possuem hidróxidos insolúveis, e por essa razão possuem baixas solubilidades em meio alcalino. Nesses casos, mesmo um pequeno aumento do pH da água residual pode reduzir bastante a solubilidade. Normalmente, a solubilidade desses metais continuam a diminuir com o aumento do pH, em alguns casos a solubilidade dos metais pode habitualmente ser estimada se a solubilidade do produto do metal for conhecida.

De referir que o aumento de pH (ou da concentração de hidróxido) reduz a solubilidade do ião metálico, esta diminuição poderá ser bastante significativa, por exemplo, um aumento de pH de um valor de 7 para 8 promove um aumento da concentração de hidróxido de apenas  $10^{-7}$  a  $10^{-6}$ , uma mínima alteração, contudo corresponde a um aumento de 10 vezes, que por sua vez irá resultar numa diminuição de  $10^n$  vezes na solubilidade do ião metálico com uma valência “n”. [20]

O processo de precipitação é especialmente útil na remoção de metais pesados e de outros contaminantes, que possam ser arrastados ou transportados por precipitados. Um dos casos mais prováveis de ocorrer a precipitação será a remoção de chumbo, cádmio, cobre, mercúrio e metais de transição. Uma ou mais formas de precipitação pode habitualmente remover todos esses metais com elevada eficiência.

A principal desvantagem do processo de precipitação está relacionada com o volume de resíduos sólidos produzidos durante o tratamento. Nos últimos anos, o volume de resíduos tornou-se especialmente importante para a selecção de resíduos e o ambiente do sistema de tratamento. A importância dos volumes de resíduos acentua-se ainda mais, quando se coloca o problema dos custos da sua eliminação (transporte, perigosidade e etc.).

Normalmente, quando existe uma quantidade variada de metais pesados na água residual, é necessário removê-los, para tal, justifica-se que essa remoção seja efectuada num paço apenas. Em muitos casos é vantajoso que a maior parte dos metais tóxicos possam ser removidos através de um processo simples de precipitação, evitando deste modo, maiores custo de operação, mão-de-obra, manutenção, tempo e etc. [20]

### 1.1.5.2 – Remoção de metais pesados

Como já foi referido anteriormente os metais pesados são geralmente precipitados na forma de hidróxidos através da adição de cal ou soda cáustica para um pH mínimo de solubilidade. Contudo, muitos desses compostos são anfotéricos e exibem um ponto de solubilidade mínima. O pH de solubilidade mínima varia, dependendo do tipo de metal, como pode ser observado pela figura 1.3.

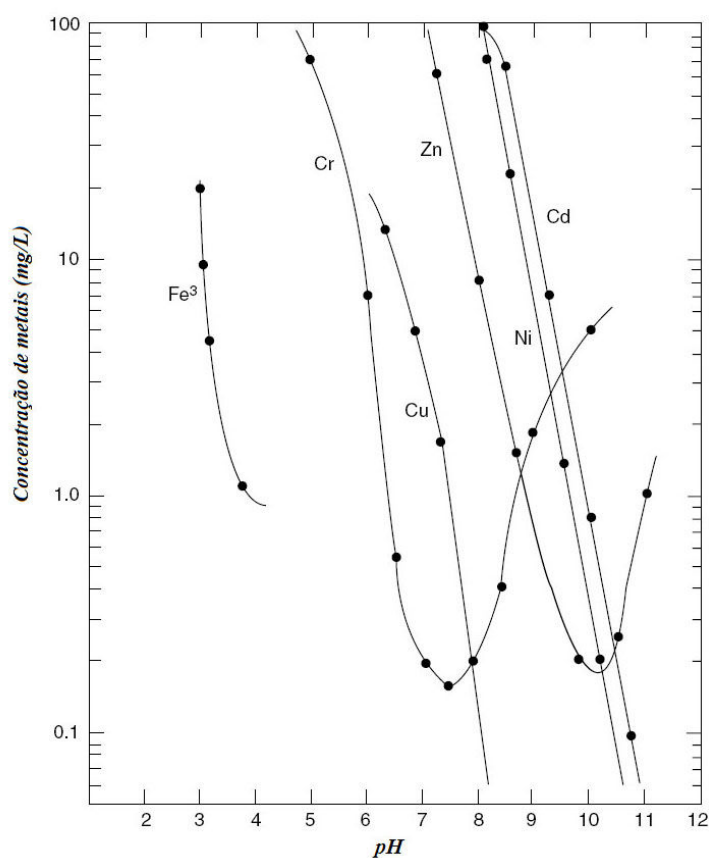


Figura 1.3: Solubilidade dos metais em função do pH.<sup>[24]</sup>

As solubilidades do crómio e zinco são mínimas para um valor de pH 7.5 e 10.2, respectivamente, e mostram um aumento de concentração significativo acima desses valores de pH.

Quando o tratamento de águas residuais contém metais, é frequentemente necessário realizar um pré-tratamento das águas residuais de modo a remover substâncias que possam interferir mais tarde na precipitação dos metais.

### ***Cádmio***

O cádmio é removido das águas residuais por precipitação ou troca iónica. Em alguns casos, processos electrolíticos e recuperação evaporativa podem ser utilizados, promovendo uma água residual na forma concentrada. O cádmio forma um hidróxido altamente estável e insolúvel a um pH alcalino. O cádmio, em solução encontra-se aproximadamente 1 mg/L a pH próximo de 10 e 0.05 mg/L a pH 10 a 11. A co-precipitação com a precipitação do hidróxido de ferro a um pH de 6.5 irá reduzir o cádmio a 0.008 mg/L; o hidróxido de ferro a pH 8.5 reduz a quantidade de cádmio a 0.05 mg/L. O cádmio não é precipitável na presença de complexos de ferro, tais como os de cianeto. Neste caso, é necessário realizar um pré-tratamento da água residual para destruir os agentes complexantes.

### ***Cobre***

O cobre é removido das águas residuais, por precipitação ou por processo de recuperação, que inclui a troca iónica, evaporação e electrodialise. A troca de iões ou carvão activado são métodos viáveis de tratamento para águas residuais, contendo cobre a concentrações menores que 200 mg/L. O cobre é precipitado como um metal hidróxido relativamente insolúvel a um pH alcalino. Na presença de elevados sulfatos, sulfato de cádmio será também precipitado, que por sua vez irá interferir com o valor de recuperação de lama de cobre.

A precipitação com sulfureto a pH 8.5 resulta numa concentração de efluente de cobre de 0.001 a 0.02 mg/L. As concentrações residuais de cobre baixas são difíceis de alcançar na presença de agentes complexantes, como os de cianeto e amónia. A remoção de agentes complexantes, por pré-tratamento é essencial para garantir elevada remoção de cobre. O cianeto de cobre é eficazmente removido no carvão activado.

### ***Ferro***

O ferro existe no estado férrico ou ferroso, dependendo sobretudo do pH e da concentração de oxigénio dissolvido. A um pH neutro e na presença de oxigénio, o ferro ferroso é oxidado a ferro férrico, que hidrolisa facilmente à forma de precipitado de hidróxido férrico insolúvel. A elevados valores de pH o hidróxido férrico irá solubilizar através da formação do complexo de  $Fe(OH)_4^-$ . O ferro férrico e ferroso pode ainda ser



solubilizado na presença de cianeto devido à formação de complexos de “Fe<sup>2+</sup>” e cianeto férrico. O principal processo de remoção de ferro é a conversão do estado ferroso ao férrico e precipitação de hidróxido férrico a um pH próximo de 7, correspondendo ao mínimo de solubilidade. A conversão do ferro ferroso a férrico ocorre rapidamente sobre arejamento a pH 7.5, na presença de matérias orgânicas dissolvidas. A velocidade de oxidação do ferro é reduzida.

### ***Níquel***

Na presença de agentes complexantes, como os cianetos, o níquel pode existir numa forma de complexo solúvel. A presença de complexos de cianeto de níquel interfere com ambos os tratamentos (do níquel e cianeto). O níquel forma hidróxidos de níquel insolúvel a quando a adição da cal, resultando numa solubilidade mínima de 0.12 mg/L a um pH de 10 a 11. O níquel pode também ser precipitado a carbonato ou a sulfato, associado com o sistema de recuperação. Na prática, a adição de cal (pH 11.5) pode promover um rendimento de concentrações residuais de níquel de 0.15 mg/L depois da sedimentação e filtração.

### ***Zinco***

O zinco pode ser removido por precipitação na forma de hidróxido de zinco com cal ou soda cáustica. A desvantagem da adição da cal é a precipitação concorrente de sulfato de cálcio na presença de elevados níveis de sulfato em águas residuais.

## **1.1.6 Decantação**

Como se sabe, o objectivo da decantação é conseguir a deposição das partículas que se encontram em suspensão na água pela a adição de reagentes químicos, que por sua vez irão promover a coagulação, floculação, eliminação de ferro e a própria depuração química.

#### **1.1.6.1 – Decantação estática**

A decantação estática pode proceder-se por intermitência, enchendo um depósito, em que a água permaneça em repouso durante várias horas. Seguidamente procede-se ao seu esvaziamento até a água atingir um nível um pouco acima das lamas depositadas.

O decantador é constituído por um depósito rectangular ou circular. Para que exista a deposição de lamas, é necessário que a velocidade de ascensão da água seja inferior à velocidade de queda das partículas, que por sua vez, depende da densidade e tamanho das mesmas.

#### **1.1.6.2 – Decantação por contacto de lamas**

No caso particular de tratamento biológico de águas residuais, os decantadores finais, nos quais se separa o flóculo biológico da água depurada, denominam-se de “clarificadores”. Estes decantadores devem admitir grandes percentagens de recirculação, de forma que as lamas permaneçam o menor tempo possível, no equipamento, antes de voltar aos depósitos de arejamento. Neste aspecto, o progresso técnico possibilitou passar dos clarificadores de raspadeira para clarificadores de sucção e para equipamentos combinados.

#### **1.1.6.3 – Decantação super-acelerada**

A combinação do efeito laminar e do efeito de contacto de um leito de lamas, consegue-se pela introdução de placas inclinadas no leito de lamas (super-bomba a vácuo), permitindo alcançar velocidades 2 a 3 vezes mais elevadas quando comparado com a decantação acelerada tradicional, por contacto de lamas.

#### **1.1.7 Desidratação de lamas** <sup>[21]</sup>

O volume das lamas orgânicas produzidas geralmente não justifica o emprego de acondicionamento térmico. Pelo contrário, é frequente a realização de um

acondicionamento químico, utilizando-se polielectrólitos sintéticos e/ou reagentes minerais, e em menor escala, carga de materiais inertes (*ex. carbonato de cálcio*).

As condições de filtração e de sedimentação por drenagem centrífuga das lamas, diferem não só segundo a sua composição química, mas também segundo o seu modo de formação.

Quando não se conhece exactamente as características das lamas, é indispensável realizar ensaios prévios para o efeito.

Para melhorar a filtração de uma determinada lama, pode-se recorrer a certos subprodutos da fábrica.

### **1.1.8 Caracterização dos diferentes tipos de lamas**

A característica comum de todas as lamas é que todas são constituídas por um resíduo extremamente líquido, de valor mínimo ou quase nulo. Algumas dessas lamas são quimicamente inertes, pelo que são precedidas de um tratamento biológico.

Todas as lamas necessitam de uma ou outra forma de tratamento: estabilização, espessamento, desidratação seguida ou não de secagem e incineração ou combinação com um o ou vários destes métodos, antes da sua descarga no meio natural.

#### **1.1.8.1 – Classificação de lamas**

A caracterização de uma lama é fundamental para a selecção do método de tratamento que lhe corresponde, assim como para prever os resultados dos equipamentos a serem utilizados. A composição de uma lama depende, da natureza da contaminação inicial da água, dos processos de depuração a que esta é submetida: tratamentos físicos, físico-químicos, biológicos.

**Classe orgânica hidrofóbica:** é uma das classes mais amplas. As dificuldades de desidratação destas lamas devem-se essencialmente à presença de uma fracção importante de coloides hidrofóbicos. Dentro desta categoria, encontram-se todas as lamas resultantes do tratamento biológico de águas industriais. Nestas lamas podem-se encontrar a presença

de hidróxidos de carácter hidrofílico, tais como o hidróxido de ferro ou de alumínio, procedentes de floculantes minerais utilizados no processo de depuração da água.

**Classe mineral hidrofílica:** estas lamas contêm hidróxidos metálicos formados no processo físico-químico por precipitação de iões metálicos presentes na água a tratar (*Al, Fe, Zn, Cr, ...*) ou devido à utilização de floculantes minerais (sais ferrosos ou férricos, sais de alumínio).

**Classe oleosa:** caracteriza-se pela presença (nos afluentes) de quantidades pequenas de óleos ou gorduras minerais. Estes óleos encontram-se em emulsão ou adsorvidos pelas partículas de lama hidrofílicas ou hidrofóbicas.

**Classe mineral hidrofóbica:** estas lamas caracterizam-se por uma grande proporção de matérias com um teor de água pequeno ou nulo. A desidratação deste tipo de lamas, que normalmente não apresenta dificuldades, pode ser dificultada pela presença de matérias minerais hidrofílicas, procedentes dos floculantes utilizados no processo de tratamento da água.

**Classe fibrosa:** Geralmente, estas lamas são fáceis de desidratar, excepto no caso em que, devido a uma recuperação excessiva de fibras, estas evoluem para um tipo hidrofílico, pela presença de hidróxidos ou lamas biológicas ou de ambos.

#### **1.1.8.2 – Destino final de lamas tratadas**

A rentabilização das lamas é geralmente problemática e a sua evacuação constitui quase sempre uma carga de exploração considerável. No aspecto económico, o único interesse final, é de limitar os gastos de exploração do seu tratamento (mão-de-obra, reagentes, energia eléctrica ou calorífica, transporte, descarga, etc.), tendo em conta a natureza das lamas, as formas de evacuação das mesmas diferem consideravelmente (destino, preço e etc.).

**As lamas minerais relativamente estáveis e não tóxicas** (carbonato de cálcio, hidróxido férrico, sulfato de cálcio) podem ser espalhadas e descarregadas em aterros, ao ar livre, ou até pode ser utilizada como material inerte.

**As lamas minerais instáveis ou tóxicas** (hidróxidos ferrosos, hidróxidos metálicos diversos, fluoreto de cálcio) devem ser armazenadas e aterros sanitários, devem também

ser estabilizadas, ou até em alguns casos devem ser tratadas por incineração. As lamas tóxicas, e em especial as que contenham metais pesados, só poderão ser armazenadas em aterros especiais para o efeito, de modo a garantir o isolamento de qualquer lençol freático.

*As lamas orgânicas* (geralmente fermentáveis), devem ser estabilizadas antes da sua recreação ou descarga em aterros, ou em último recurso eliminadas por incineração.

Quando *as lamas ricas em óleos não são recuperáveis*, devem ser incineradas. Quando são bastante auto – combustíveis podem contribuir para a eliminação de outras lamas mais pobres, através de incineração.

Evidentemente, a solução ideal é a de reintroduzir as lamas no processo, contudo, na prática, esta possibilidade emprega-se raras vezes. Por fim, através de uma análise generalista, verifica-se que a sua comercialização está estritamente ligada ao custo do seu transporte e ao tipo de perigosidade da lama.



## **1.2 Processo de tratamento realizado na empresa**

### **1.2.1 Objectivo**

A Estação Colectiva de Tratamento de Resíduos Industriais (ECTRI), localizado em Águeda, tem como objectivo principal efectuar o tratamento de águas residuais inorgânicos resultantes de processos de tratamento de superfície tais como, cromagens, niquelagens, zincagens, decapagens, pinturas, cobreagens, etc. Estes efluentes são caracterizados por um alto teor em metais pesados e eventualmente, cianetos. A ECTRI encontra-se ainda preparada para efectuar a regeneração de colunas de resinas usadas nas diferentes unidades industriais, sendo os efluentes resultantes da regeneração tratados nesta estação.

Existe ainda na ECTRI um depósito de resíduos sólidos industriais para o armazenamento temporário, não só de lamas resultantes do seu próprio processo de tratamento, mas também de lamas de aderentes que possuem ETAR própria.

### **1.2.2 Esquema geral de tratamento**

Para efectuar a gestão de tratamento dos volumes dos diferentes tipos de efluentes que chegam à ECTRI/ATRIAG e permitir a necessária flexibilidade para trabalhar nesta estação, dispondo de uma zona de armazenagem dos diferentes tipos de efluentes com diferentes capacidades:

- 2 Reservatórios de 50 m<sup>3</sup> para efluentes ácidos não crómicos;
- 1 Reservatório de 35 m<sup>3</sup> para efluentes alcalinos;
- 1 Reservatório de 30 m<sup>3</sup> para efluentes cianetados;
- 2 Reservatórios de 30 m<sup>3</sup> para efluentes crómicos;

O processo de tratamento instalado na ETRIC, em Águeda é do tipo físico-químico, ou seja, as águas residuais brutas sofrem um conjunto de reacções químicas seguidas de separação física das fases líquida/sólida, de forma a obter-se a remoção dos metais

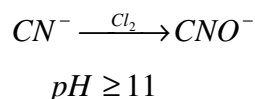
existentes. As operações básicas que constituem o processo de tratamento resumem-se às seguintes etapas:

- Oxidação de cianetos;
- Redução de crómio hexavalente;
- Homogeneização e neutralização;
- Floculação;
- Decantação;
- Desidratação mecânica;

#### 1.2.2.1 – Oxidação de cianetos

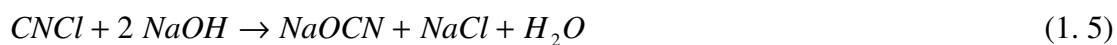
Todos os efluentes contendo cianetos terão que passar por esta etapa antes de seguir para a linha comum de processo (Homogeneização). Os efluentes mais comuns são banhos de Cobre, Latão e Zinco e águas de lavagens destes processos.

Para eliminar os cianetos existentes nos efluentes, estes têm que ser previamente oxidados. A oxidação consegue-se pela adição de oxidantes fortes em meio alcalino. No nosso caso é usado o Hipoclorito de Sódio como oxidante, enquanto que o meio alcalino é obtido por adição de Soda Caustica. Isto é:

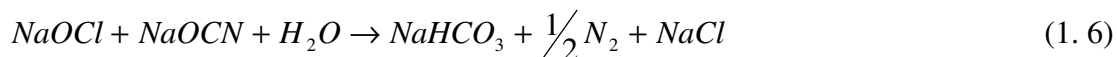


Nota: o que conta para a reacção no Hipoclorito é a percentagem de Cloro activo.

Esta operação inclui as seguintes reacções:







A reacção de oxidação de cianetos dá-se através de três etapas:

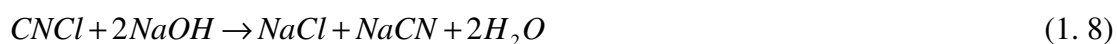
**Etapa 1:** Nesta etapa existem diversas interferências o que conduz ao aparecimento dos diferentes picos. Nesta fase não existe oxidante suficiente para que as reacções ocorram. Por vezes existem também complexos de Cu e Ni muito estáveis que são particularmente difíceis de quebrar e que impedem que esta etapa seja ultrapassada.

**Etapa 2:** Com o oxidante em quantidade suficiente dá-se a transformação de cianetos em cianatos (NaOCN).

**Etapa 3:** Esta etapa só ocorre com excesso de hipoclorito, permitindo desta forma a oxidação dos cianatos.

A existência de quantidade suficiente de Soda Caustica também é decisiva para que as reacções possam ocorrer. A velocidade das reacções diminui com a diminuição da concentração de NaOH.

Se o pH baixar, em vez da formação de cianetos poderá ocorrer a formação do Sal Cianeto de Sódio que irá precipitar:



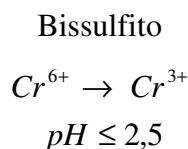
Se esse abaixamento de pH ocorrer depois da formação de cianatos ter ocorrido poderá mesmo formar-se ácido cianúrico.

A zona de trabalho será determinada de acordo com o valor de potencial de oxidação – redução (ORP). Experimentalmente sabemos que devemos trabalhar numa zona onde o potencial seja superior a 460 mV.

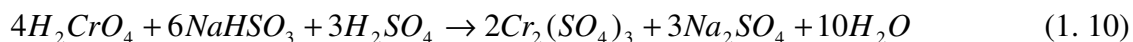
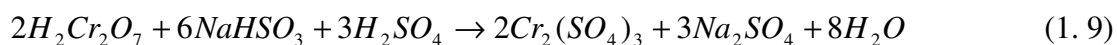
$$ORP > 460 \text{ mV} \quad pH > 11$$

### 1.2.2.2 – Redução de crómio hexavalente

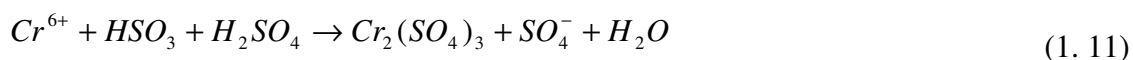
Todos os efluentes contendo crómio hexavalente terão que passar por esta fase (redução química) antes de seguir para a linha comum do processo visto que este não se precipita. O crómio hexavalente é reduzido a crómio trivalente, este sim facilmente precipitável. A redução consegue-se pela adição de redutores fortes em meio ácido: no nosso caso é usado o Bissulfito de Sódio com redutor e o meio ácido é obtido por adição de ácido Sulfúrico, ou seja:



Aparece sob a forma de dicromato ou cromato:



Independentemente da forma:



O ácido Sulfúrico será usado em excesso visto que adição de Bissulfito aumenta o pH. A zona de trabalho será determinada de acordo com o valor de ORP. Experimentalmente, sabemos que devemos trabalhar numa zona onde o potencial seja inferior a 300 mV:

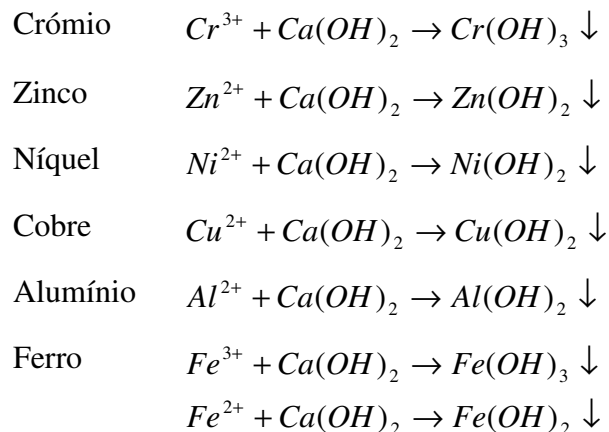
$$ORP < 300 \text{ mV} \quad pH \leq 2,5$$

### 1.2.2.3 – Homogeneização e neutralização

Simultaneamente, nesta unidade dão entrada os efluentes da linha de oxidação dos cianetos, da linha de redução do crómio e os restantes efluentes, ácidos e alcalinos, com metais pesados. Nesta fase procede-se à homogeneização dos diversos tipos de efluentes e ao ajuste de pH de modo a serem criadas as condições necessárias à precipitação dos metais. Esta operação realiza-se em automático e em contínuo, por adição dos reagentes necessários sob controlo do pH.

O pH é ajustado para um valor situado entre 8.5 e 9, através da adição de leite cal ou ácido sulfúrico, pois nesta gama é possível obter a precipitação da quase totalidade dos metais. Apenas o níquel tem um pH de precipitação teórico superior a 9 pelo que, para elevadas concentrações deste, poderá ser necessário aumentar o limite máximo do intervalo de pH usado. Por outro lado, a presença de ferro ajuda a precipitação dos restantes metais, fazendo com que esta inicie mais cedo.

Nas condições expostas vão ser formados hidróxidos metálicos que precipitarão:



### 1.2.2.4 – Flocculação

Nesta fase procede-se à adição ao afluente homogeneizado de um floculante, tipo polielectrólito, de forma a provocar a aglutinação dos flocos mais pequenos, tornando-os mais densos e consequentemente dotados de maior velocidade de sedimentação. O

polielectrólito é adicionado no tanque de mistura rápida, provida de forte agitação, para dispersar rapidamente pela massa de efluente. Em seguida, este para o tanque de floculação, dotado de agitação lenta, condição necessária para a agregação e crescimento dos flocos.

#### **1.2.2.5 – Decantação**

Nesta fase efectua-se a separação dos flocos de sólidos em suspensão, formados nas fases anteriores, por sedimentação num decantador do tipo lamelar.

#### **1.2.2.6 – Desidratação mecânica**

Com esta operação pretende-se obter uma lama desidratada com uma percentagem de humidade da ordem dos 70 a 65%. Para o efeito, encontra-se instalado na ECTRI um filtro prensa por placas. As lamas provenientes desta operação caem, por gravidade, nos “big – bags”, recipientes próprios para este tipo de resíduos. De seguida são levados para o depósito de armazenagem de lamas existentes na ECTRI.

## **2 Análise e Discussões**

### **2.1 Estudo referente à reacção de redução de Cr(VI).**

Apesar do conhecimento já existente sobre a redução de Cr(VI) por processos químicos e microbiais, este permanece limitado quanto à sua compreensão e análise quando se fala em tratamento de resíduos industriais e municipais, pois estes contêm elevadas quantidades de compostos poluentes orgânicos e inorgânicos que afectam de alguma forma a reacção. <sup>[9]</sup> Para tal é necessário desenvolver um estudo de modo a quantificar os efeitos causados pelos vários parâmetros dos quais a eficácia de remoção de crómio está dependente.

Os efeitos do valor de pH de operação foram estudados em detalhe quanto ao tempo e velocidade de reacção de redução, quanto à dosagem de agente redutor aplicada e quanto ao valor de ORP e etc.

#### **2.1.1 Materiais e métodos**

##### **2.1.1.1 – Reagentes químicos**

A solução de crómio hexavalente (Cr(VI)) foi obtida a partir de um efluente de águas residuais proveniente da zona de processo, apresentando uma carga inicial de 1004,5 mg/L em Cr(VI).

O bissulfito de sódio a 0,3 M (NaHSO<sub>3</sub>) foi usado como agente redutor forte, necessário para o processo de remoção de Cr(VI).

Também se utilizou uma solução de ácido sulfúrico a 1M (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) na redução de Cr(VI) a Cr(III), apenas para garantir que esta ocorra dentro de uma gama de valores de pH pretendidos (pH < 2,5), mantendo-se deste modo as condições ácidas de processo.

### 2.1.1.2 – Procedimento experimental em descontínuo

O conjunto de experiências em descontínuo, relativas à redução de Cr(VI) foram realizadas num reactor batch (descontínuo) com 200 ml de solução contaminada com Cr(VI), (figura 2.1). O agente redutor ( $\text{NaHSO}_3$  a 0,3M) foi adicionado ao longo do tempo de reacção em quantidades específicas e com intervalos de tempo definidos, de forma a garantir uma melhor monitorização dos dados.

A reacção foi agitada a 150 – 200 rpm (agitação não muito vigorosa) de modo a permitir uma melhor estabilização dos valores de pH e ORP (potencial de oxidação - redução). As amostras foram periodicamente recolhidas com o auxílio de pipetas volumétricas.



**Figura 2.1:** Montagem experimental relativa à reacção de redução de Cr(VI).

Foram estudados os efeitos de vários parâmetros na redução de Cr(VI). A velocidade de redução de Cr(VI), pelo bissulfito de sódio foi medida sobre uma gama de pH de 1 a 2,5. Para uma gama de temperatura situada entre 17°C – 45°C e para uma gama de concentração de bissulfito de sódio de 0,075 – 0,3 M.

### 2.1.1.3 – Métodos analíticos

A concentração de Cr(VI) de cada amostra retirada da solução em estudo foi determinada por espectrofotometria de absorção com difenilcarbazida para uma gama de comprimento de onda de 190 – 1100 nm, usando um espectrofotómetro de absorção molecular (HÉLIO  $\alpha$  - UNICAM – UV/VIS).

O pH da solução foi monitorizado usando um medidor de pH (pH 320 – WTW) e o valor do potencial de oxidação redução (ORP) foi medido com o auxílio de um eléctrodo de combinação ORP (Modelo 50230 – Hach Company).

### 2.1.1.4 – Desenvolvimento do modelo

Através de várias pesquisas efectuadas [6, 9, 25], demonstraram que a remoção inicial de Cr(VI) pode ser descrita por um modelo que segue uma cinética de pseudo -primeira ordem aparente, onde a velocidade de redução de Cr(VI) é proporcional à concentração de substrato dissolvido ([Cr(VI)]).

Contudo, tendo em conta as condições impostas ao nível experimental (controlo de adição de agente redutor – bissulfito de sódio) verifica-se que os resultados experimentais obtidos não se ajustam a um modelo que segue uma cinética de 1ª ordem.

Após a determinação de um modelo capaz descrever a redução de Cr(VI) face aos resultados obtidos experimentalmente, obteve-se a seguinte relação:

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k[Cr(VI)]^{0,35} \quad (2. 1)$$

Onde  $k$  ( $\text{mg}^{0,65} \cdot \text{L}^{-0,65} \cdot \text{min}^{-1}$ ) é a constante da velocidade cinética de ordem  $n=0,35$ .

Através da integração da equação (2.1) obtém-se:

$$\frac{[Cr(VI)_0]^{0,65} - [Cr(VI)]^{0,65}}{0,65} = k \times t \quad (2. 2)$$

$[Cr(VI)_0]$  é a concentração inicial de Cr(VI). As constantes de velocidades de primeira ordem foram determinadas pela representação gráfica de  $\frac{[Cr(VI)_0]^{0,65} - [Cr(VI)]^{0,65}}{0,65}$  vs. *tempo*. Onde  $[Cr(VI)]$  é a concentração de Cr(VI) medida ao longo da reacção.

#### 2.1.1.5 – Método de processamento de dados

A velocidade de reacção foi monitorizada pela medição da alteração da concentração de Cr(VI) ao longo do tempo.

Variando um único componente de reacção ao longo de um intervalo de concentrações, mantendo todos os outros parâmetros constantes. Uma representação gráfica de  $\frac{[Cr(VI)_0]^{0,65} - [Cr(VI)]^{0,65}}{0,65}$  vs. *tempo* da reacção dá-nos uma recta com um declive

equivalente à constante de velocidade da reacção de Cr(VI).

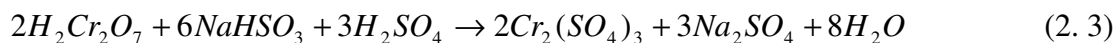
#### 2.1.1.6 – Algoritmo em Matlab da possível reacção referente à redução d Cr(VI) a Cr(III).

Com o auxílio do programa de Matlab, realizou-se um algoritmo capaz de ilustrar o histórico de concentrações de reagentes e produtos, bem como determinar e otimizar o valor da constante de velocidade, assumindo um modelo cinético de pseudo - primeira ordem, tendo em conta a reacção global da redução de Cr(VI) a Cr(III).

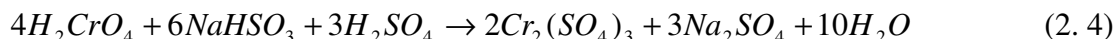
Para tal, utilizou-se a função ODE 15-S para o cálculo das equações diferenciais e a função fminsearch para o cálculo e optimização do valor da constante cinética.



**Mecanismo da redução de CR(VI) a Cr(III):**     *(Na forma de dicromato)*



*(Na forma de cromato)*



*(Seja numa ou noutra forma)*

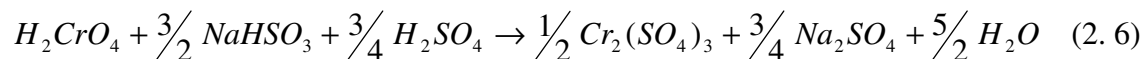


## 2.1.2 Resultados e discussão

**2.1.2.1 – Ajuste do modelo relativo à reacção de redução de Cr(VI) a Cr(III) conduzido experimentalmente, tendo em conta o modelo obtido analiticamente (Matlab).**

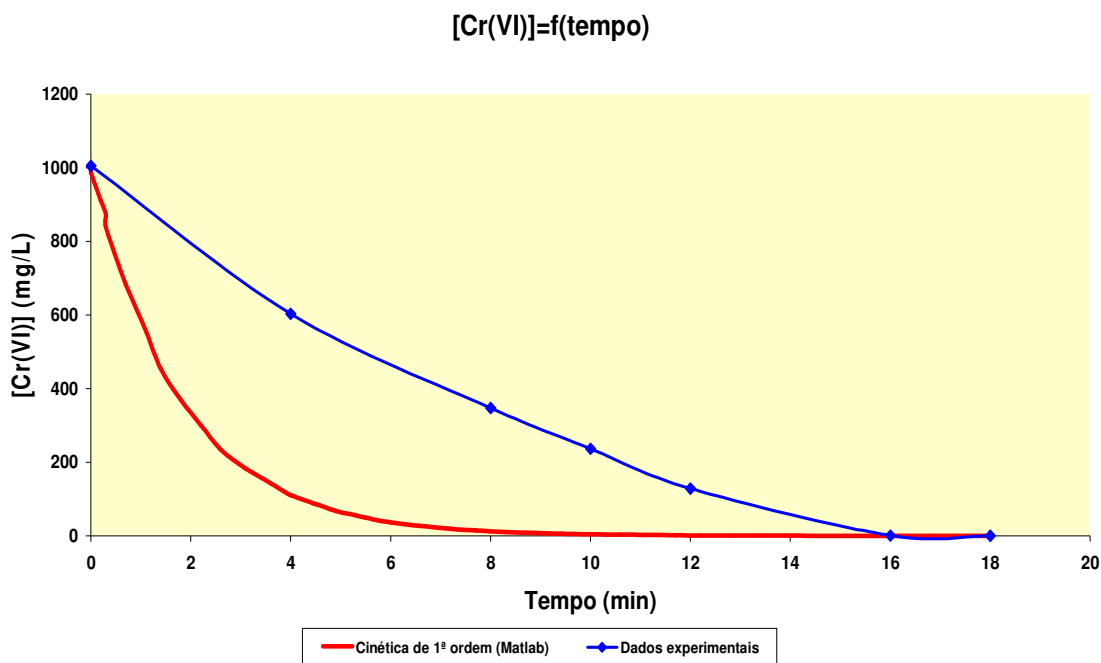
Através de várias pesquisas efectuadas [6, 9], sabe-se que a redução de Cr(VI) a Cr(III) segue uma cinética de 1ª ordem aparente pela adição de um agente oxidante em excesso (bissulfito de sódio).

Com o auxílio da ferramenta de programação “Matlab”, construiu-se um algoritmo de modo a representar a reacção de redução de Cr(VI) bem como a determinação e optimização do valor da constante de velocidade cinética (k)  $mg^{0,65}.L^{-0,65}.min^{-1}$ . Este programa teve com referência a seguinte equação (2.6), na qual traduz a reacção de redução de Cr(VI) a Cr(III).



Da análise da figura 2.2, verifica-se que o modelo de cinética de 1ª ordem não se ajusta aos resultados obtidos experimentalmente, pois ambas as curvas possuem comportamentos distintos ao longo de toda a reacção.

Esse desvio observado, deve-se essencialmente às condições impostas ao nível experimental. Na qual se controla a adição de bissulfito de sódio (adição de volumes específicos aproximadamente a cada 2 minutos de reacção).



**Figura 2.2:** Representação gráfica da remoção de Cr(VI) em função do tempo de reacção, tendo em conta os dados obtidos experimentalmente e a optimização em matlab.

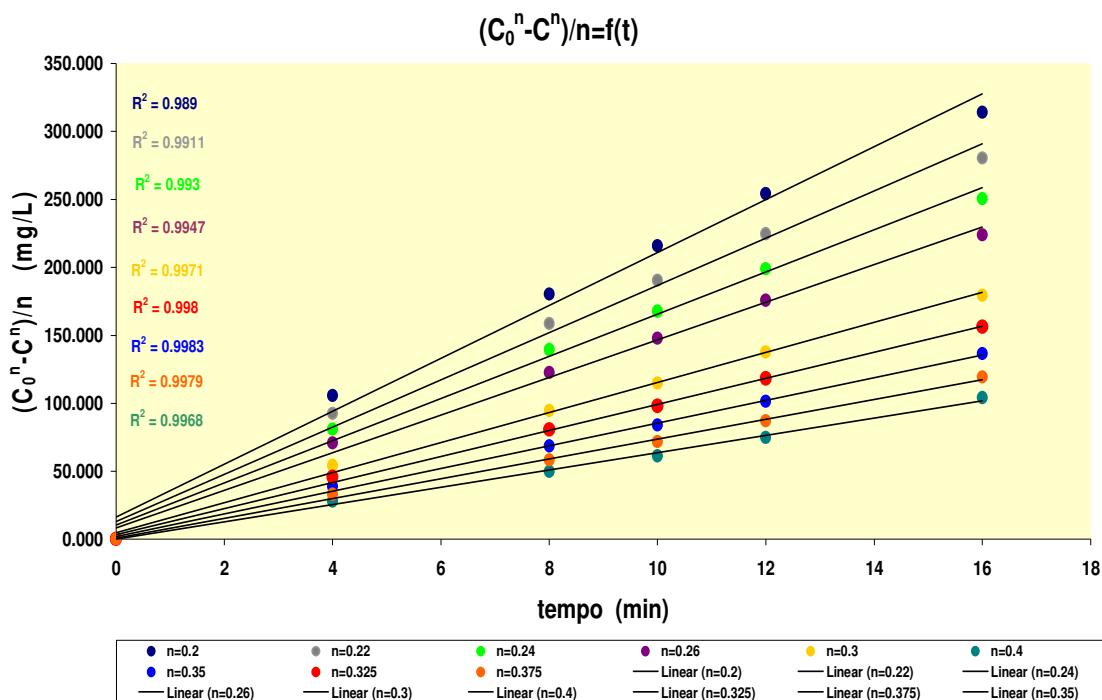
(pH <2,5;  $C_{Cr^{6+}} = 1004,5$  mg/L;  $C_{NaHSO_3}$  a 30 %; T=17 °C; agitação não muito vigorosa).

No caso do modelo do obtido pelo Matlab, este assume que existe uma reacção em que Cr(VI) reage com NaHSO<sub>3</sub> (em excesso), garantindo desta forma um comportamento de cinética de 1ª ordem.

Ao nível experimental, como houve um controlo na adição de NaHSO<sub>3</sub> ao longo da reacção e dada a elevada concentração inicial de Cr(VI) (1004,5 mg/L), fez com que o excesso de bissulfito não se verificasse, promovendo uma redução linear (constante) de Cr(VI) ao longo do tempo e por conseguinte o afastamento do modelo de 1ª ordem.

Acredita-se que a cada adição de bissulfito de sódio, este reage de imediato com o Cr(VI) reduzindo-o a Cr(III). Essa reacção é de tal forma rápida que o bissulfito adicionado é rapidamente consumido, muito antes de se proceder a uma nova adição do mesmo (NaHSO<sub>3</sub>). Ao acontecer tal fenómeno, faz com que a reacção de redução de

Cr(VI) deixa de ter um comportamento contínuo ao longo do tempo de reacção, como seria de esperar.



**Figura 2.3:** Valores referentes à correlação obtida, tendo em conta a ordem de reacção aplicada.

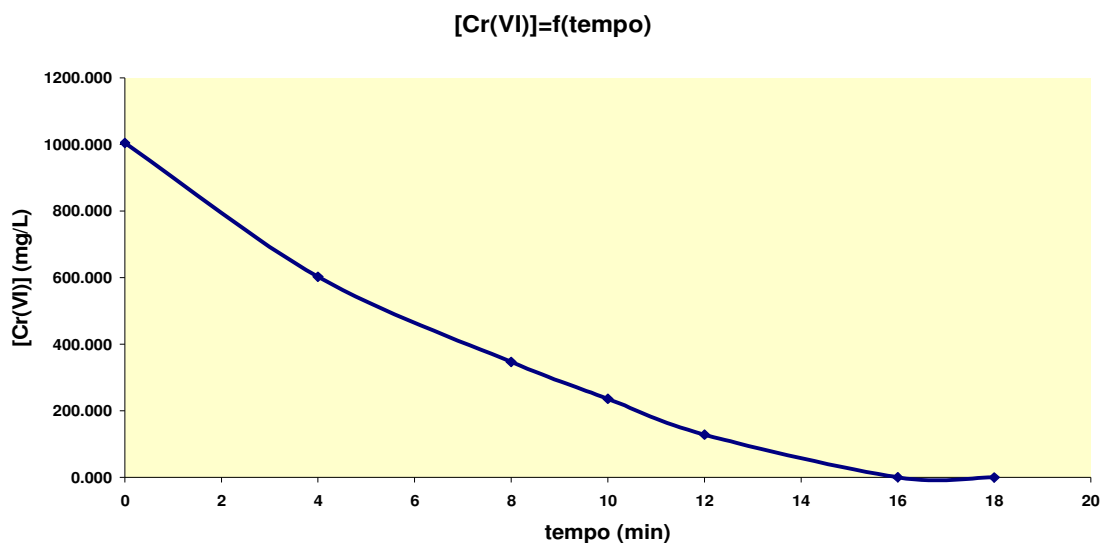
(pH < 2,5;  $C_{Cr^{6+}} = 1004,5$  mg/L;  $C_{NaHSO_3}$  a 0,13 M; T=17°C).

De modo a encontrar um modelo que se adaptasse aos resultados experimentais, procedeu-se à variação da ordem de reacção em relação à concentração de Cr(VI). Através de um método por tentativas verificou-se que a ordem de reacção para a qual se obteve melhor correlação foi de “ $n=0,35$ ” com um valor na ordem de 0,9983 (figura 2.3).

Por essa razão, todo o estudo relativo à redução de Cr(VI) a Cr(III) tem como base uma cinética de ordem  $n=0,35$ .

### 2.1.2.2 – Redução de crómio hexavalente Cr(VI)

O crómio hexavalente (Cr(VI)) é mais solúvel em solução enquanto que o Cr(III) é menos solúvel em água e mais facilmente precipitável. A redução obtém-se com a adição de um agente redutor bastante forte em meio ácido.



**Figura 2.4:** Remoção de Cr(VI) na presença de um agente redutor (bissulfito de sódio) em função do tempo, tendo em conta as amostras retiradas.

(pH <2,5;  $C_{Cr^{6+}} = 1004,5$  mg/L;  $C_{NaHSO_3}$  a 30 %; T=17 °C; agitação não muito vigorosa).

No nosso caso utilizamos o bissulfito de sódio como redutor e o ácido sulfúrico como controlador de pH.

A redução de Cr(VI) pelo bissulfito de sódio ( $NaHSO_3$ ) pode ser observada através da figura 2.4. Na sua análise, observa-se uma diminuição rápida e linear da concentração de Cr(VI), apresentando uma eficiência de remoção de  $\approx 100\%$  ao fim de 18 minutos de reacção.

### 2.1.2.3 – Valor óptimo de ORP para a redução de Cr(VI)

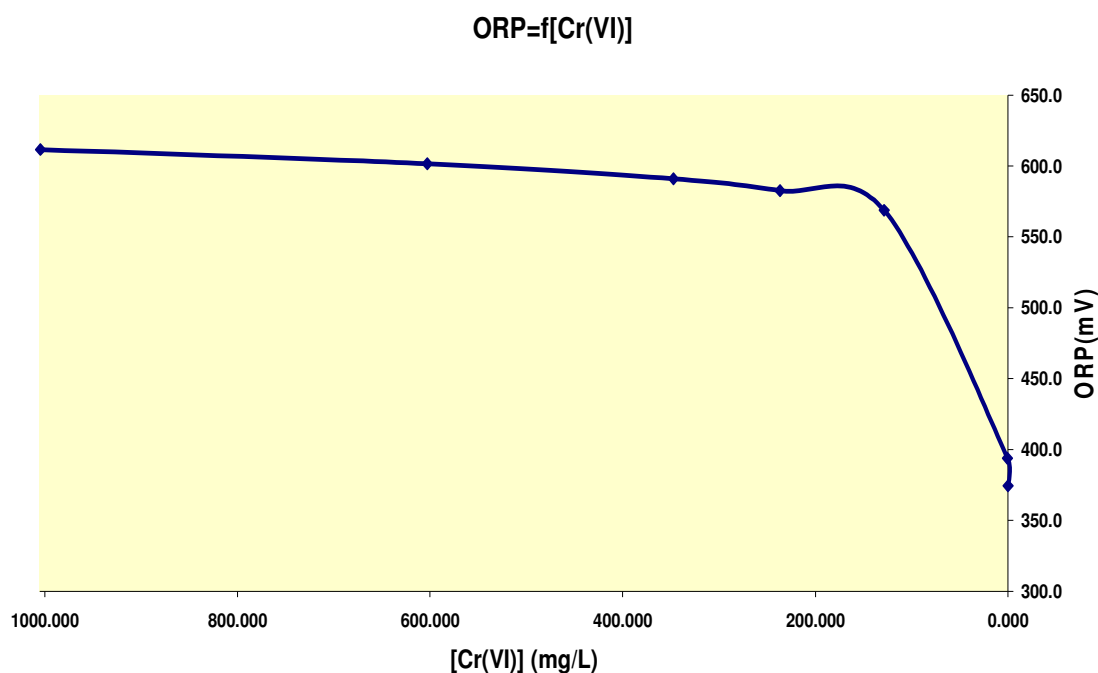
A zona de “trabalho” é determinada de acordo com um valor de ORP, ou seja, para um dado valor de ORP óptimo, o efluente contendo Cr(VI) encontra-se completamente reduzido a Cr(III).

Pela a análise do valor de potencial de oxidação-redução (ORP) obtido experimentalmente (figura 2.5) no final da reacção de redução, verifica-se que este obteve um valor de 374,4 mV. Comparando com o valor de referência utilizado na zona de processo de tratamento (ORP < 300 mV), verificamos que o valor de ORP obtido experimentalmente apresenta um valor superior. Após o resultado da análise dessa mesma

diferença, concluímos que o efluente tratado em laboratório apresenta uma maior facilidade de redução de Cr(VI), tanto ao nível de bissulfito gasto, como ao nível do tempo de reacção necessário até atingir uma eficiência de  $\approx 100\%$  de remoção.

Contudo, esta diferença de valores deve-se à concentração e ao volume de efluente utilizado experimentalmente, uma vez que foi efectuado uma diluição inicial do efluente do processo (*factor de diluição*=5). O facto de se estar a operar a uma concentração mais diluída e com um volume mais reduzido, poderá influenciar o tempo de reacção, bem como o valor de ORP obtido.

Além disso, o valor de referência utilizado na zona de processo ( $<300\text{ mV}$ ) tem como base, um estudo efectuado ao tratamento de efluentes crómicos mais difíceis de tratar. Garantindo desta forma um tratamento eficaz para todos tipos de efluentes crómicos, sejam eles muito ou pouco concentrados e fáceis ou difíceis de serem tratados.



**Figura 2.5:** Valores de potencial de oxidação – redução (ORP), em função da concentração de Cr(VI) obtida ao longo do tempo.

(pH <2,5;  $C_{Cr^{6+}} = 1004,5\text{ mg/L}$ ;  $C_{NaHSO_3}$  a 30%; T=17 °C; agitação não muito vigorosa)

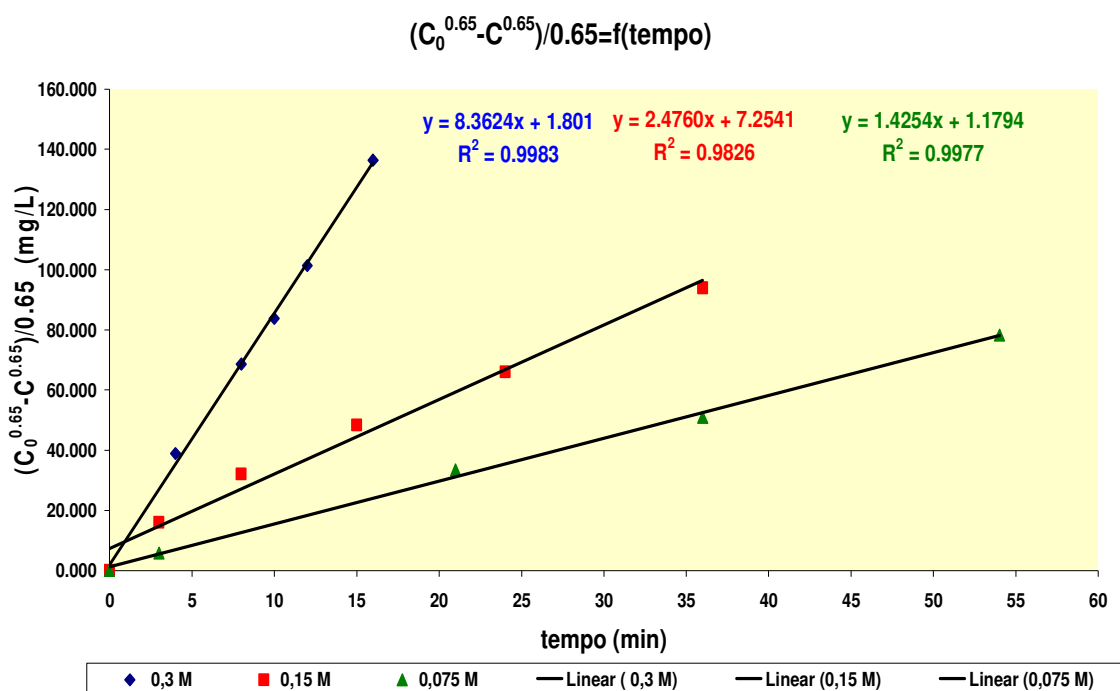
Relativamente ao valor de pH controlado ao longo da reacção, verificamos que este não sofreu grandes oscilações. Isto deve-se em grande parte ao facto do efluente crómico ser bastante ácido (pH entre 1,31). À medida que se ia adicionando o agente redutor ( $NaHSO_3$ )

observou-se apenas uma ligeira subida de pH de 1,31 a 1,63. Através da análise da tabela A.2.1 (Anexo 2) verifica-se que não foi adicionado qualquer volume de ácido sulfúrico, visto que, como já anteriormente referido, o pH manteve-se sempre abaixo de 2,5.

## Cinética de redução de Cr(VI)

### 2.1.2.4 – Efeito da concentração de bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) na velocidade de redução de Cr(VI).

A redução de Cr(VI) em função da concentração de bissulfito utilizada pode ser analisada através da figura 2.6. Foram aplicadas neste estudo três dosagens de bissulfito de sódio (0,3; 0,15; e 0,075 M), onde as constantes de velocidade de redução ( $k$ ) observadas foram, 8,36; 2,48 e 1,43  $\text{mg}^{0.65} \cdot \text{L}^{-0.65} \cdot \text{min}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 2.6:** Influência do agente redutor Bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) na velocidade de redução de Cr(VI) em função do tempo de reacção.

(pH < 2,5;  $C_{\text{Cr}^{6+}} = 1004,5 \text{ mg/L}$ ; T=17°C; agitação não muito vigorosa)

Da análise dos valores obtidos, verifica-se que quanto maior for a concentração de bissulfito de sódio, maior serão os valores das constantes de velocidade de redução de Cr(VI) e menor será o tempo necessário para ocorrer a redução completa ( $< 0.05 \text{ mg/L}$ ) de Cr(VI) a Cr(III).

#### **2.1.2.5 – Efeito do valor de pH inicial na velocidade de redução de Cr(VI) pelo bissulfito de sódio.**

Através de vários estudos efectuados, sabe-se que o pH inicial da mistura tem um efeito significativo no tempo de redução de Cr(VI). [1, 4, 6, 25]

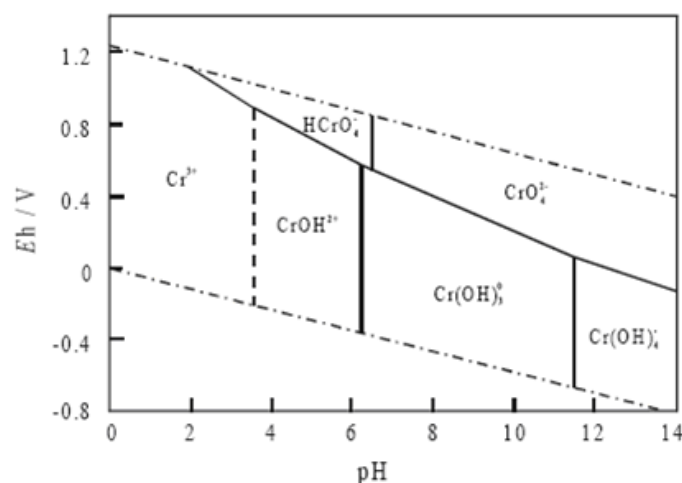
A redução de Cr(VI) pelo bissulfito de sódio opera maioritariamente a condições ácidas, sendo raro os casos a operar em condições neutrais e alcalinas.

De acordo com várias pesquisas efectuadas, constata-se que para valores de pH entre 5-6, dá-se uma diminuição da redução de Cr(VI), aumentando deste modo o tempo de reacção e a necessidade de elevadas concentrações de agentes redutores, (bissulfito de sódio) para que a redução ocorra eficazmente. Para valores de  $\text{pH} > 6$  os efeitos do tempo de reacção, concentração de agente redutor e eficácia de redução tornam-se ainda mais evidentes, havendo mesmo casos em que a percentagem de remoção de Cr(VI) não excede os 16 % durante um período de 6 dias utilizando uma concentração de agente redutor cinquenta vezes superior à da concentração de Cr(VI) inicial. [4, 6, 25]

De modo a explicar o aumento de velocidade de reacção para baixos valores de pH, tem que se ter em conta as várias espécies de Cr(VI) e de bissulfito de sódio (fonte de enxofre-S(IV)) sob essas condições.

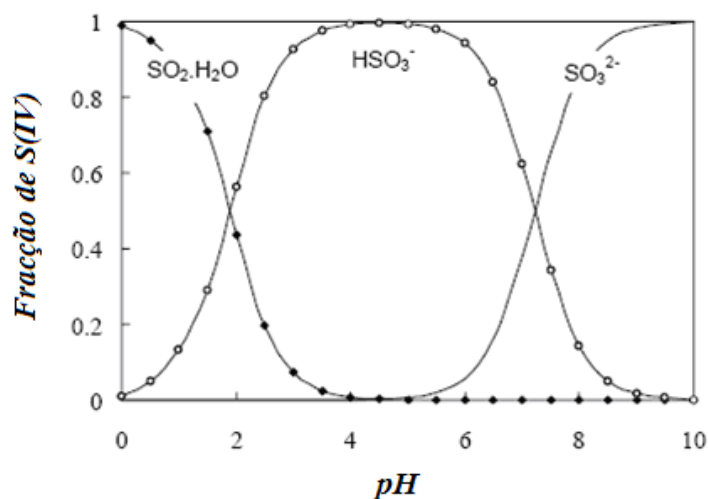
Através da figura 2.7, encontra-se representado o diagrama Eh – pH, que fornece um despiste generalista de grande parte das espécies aquosas de crómio e da estabilidade redox sob condições de equilíbrio químico.

As espécies dominantes de crómio são,  $\text{HCrO}_4^-$  a pH entre 1-6 e  $\text{CrO}_4^{2-}$  a  $\text{pH} > 6$ . O Cr(VI) forma também outras espécies tais como  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Contudo, a sua formação requer concentrações de Cr(VI) superiores a  $10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ .



**Figura 2.7:** Diagrama Eh - pH para espécies aquosas de crómio. (Raie t al., 1989). <sup>[6]</sup>

O aumento da velocidade de reacção com a diminuição do valor de pH pode por essa razão, ser atribuída ao  $HCrO_4^-$  que é reduzido com maior facilidade em relação ao  $CrO_4^{2-}$ . <sup>[6]</sup> Observando as espécies relativas ao S(IV) (figura 2.8) é também visível o aumento da velocidade de reacção com a diminuição do valor de pH. A possibilidade de  $SO_2 \cdot H_2O$  (aq.) e  $HSO_3^-$  poderem ser as espécie S(IV) mais reactivas neste processo, por esta razão não serem ignoradas.



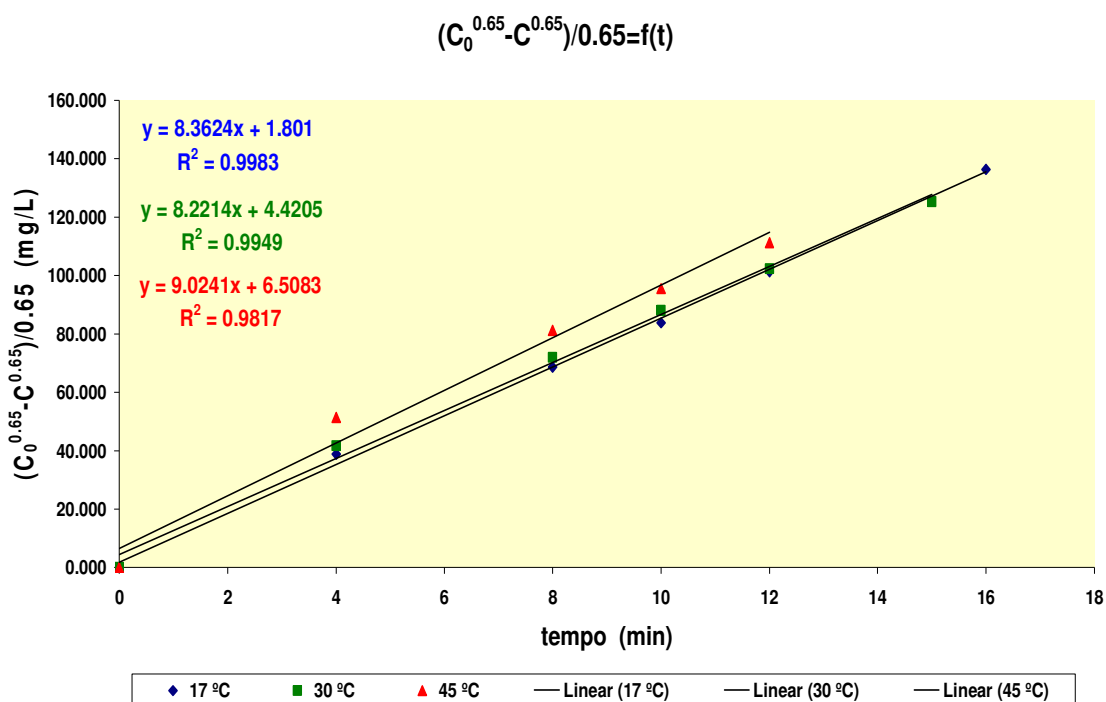
**Figura 2.8:** Curva de distribuição de diferentes espécies de S(IV) em função do valor de pH, a concentrações de  $(\approx 10^{-3} \text{ mol/dm}^3)$ . <sup>[6]</sup>



### 2.1.2.6 – Efeito da temperatura na velocidade de redução de Cr(VI) pelo bissulfito de sódio.

O efeito da variação de temperaturas na velocidade de redução de Cr(VI) foi estudada através do aumento de temperatura de 290 a 318 K (figura 2.9). As constantes de velocidade de reacção às três temperaturas (17, 30 e 45 °C) foram 8,36; 8,22 e 9,02  $\text{mg}^{0.65} \cdot \text{L}^{-0.65} \cdot \text{min}^{-1}$ , respectivamente.

Um aumento da temperatura de reacção pode provocar um aumento da velocidade de reacção. Contudo, esse aumento não é significativo para uma gama de temperaturas de 17 – 30°C, uma vez que o valor das constantes cinéticas obtidas para cada uma das temperaturas aplicadas, apresentam valores da mesma ordem de grandeza e bastante próximos entre si.



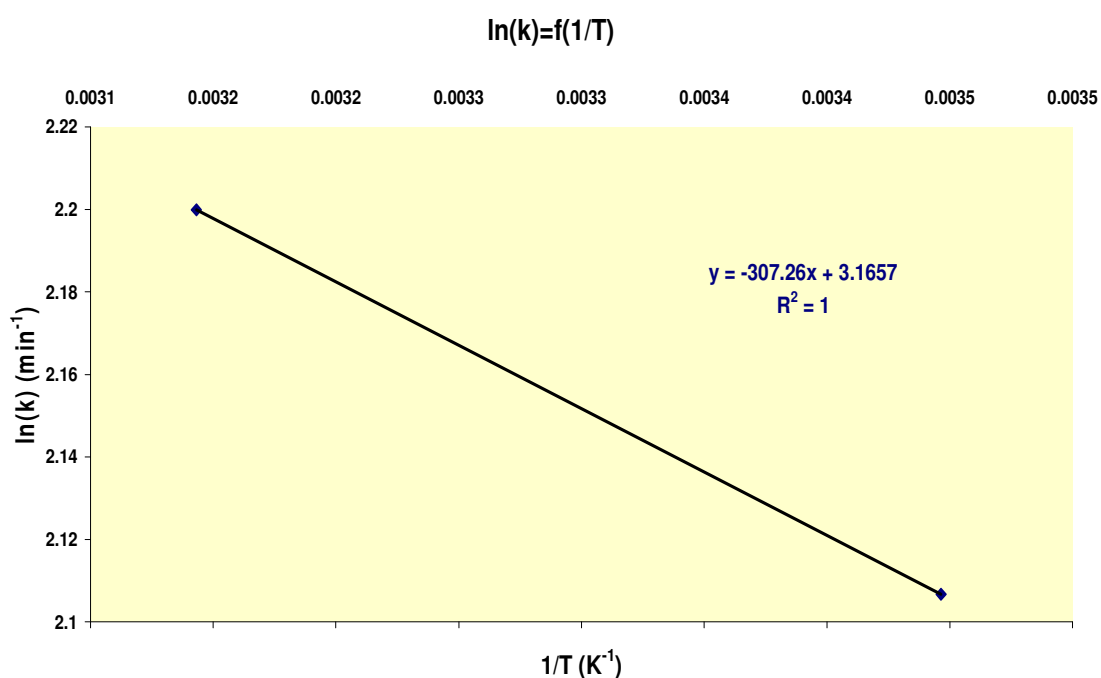
**Figura 2.9:** Efeito da temperatura de reacção na velocidade de redução de Cr(VI) pelo Bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ). (pH < 2,5;  $C_{\text{Cr}^{6+}} = 1004,5 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{NaHSO}_3}$  a 30 %; agitação não muito vigorosa).

Para valores de temperatura igual ou superior a 45°C, verifica-se uma maior influencia na redução de Cr(VI), como pode ser observado pelo valor de  $k$  obtido.

Os valores de  $k$  calculados às várias temperaturas foram correlacionados pela equação (2.7) e demonstradas na figura 2.10, que deu origem a uma energia de activação estimada de 2,55 kJ/mol e um factor pré-exponencial de  $23,7 \text{ mg}^{0,65} \cdot \text{L}^{-0,65} \cdot \text{min}^{-1}$ .

**Nota:** Dado a proximidade dos valores de “ $k$ ” referentes à temperatura de 17 e 30°C, apenas se correlacionou os valores de “ $k$ ” para as temperaturas de 17 e 45°C.

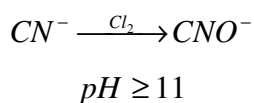
$$\ln k = 3,1657 + \left( \frac{-307,26}{T} \right) \quad (2.7)$$



**Figura 2.10:** Correlação relativa às constantes de velocidades de reacção observadas ( $k_{\text{obs}}$ ) com as temperaturas de reacção

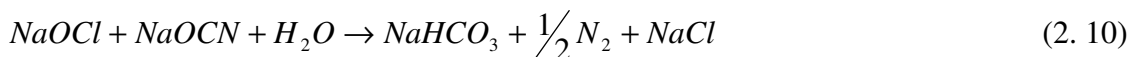
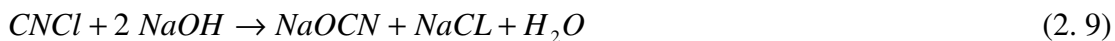
## 2.2 Estudo referente à reacção oxidação de cianetos (CN<sup>-</sup>).

A oxidação consegue-se pela adição de oxidantes fortes em meio alcalino. No nosso caso é usado o hipoclorito de sódio como oxidante enquanto que o meio alcalino é obtido por adição de soda cáustica, dando assim, origem a produtos menos tóxicos como o CNO<sup>-</sup> e NaHCO<sub>3</sub>.



Nota: o que conta para a reacção no hipoclorito é a percentagem de Cloro activo.

Esta operação inclui as seguintes reacções:



O objectivo principal deste trabalho foi determinar a eficiência e a cinética da reacção de oxidação de cianetos pelo hipoclorito de sódio.

Foi estudada a influência da concentração de hipoclorito de sódio, temperatura e pH ao longo da reacção e a velocidade de destruição de cianeto.

## **2.2.1 Materiais e métodos**

### **2.2.1.1 – Reagentes químicos**

A solução cianetada  $\text{CN}^-$  foi obtida a partir de um efluente de águas residuais proveniente da zona de processo, apresentando uma carga inicial de 13,150 mg/L em  $\text{CN}^-$ . O hipoclorito de sódio a 0,13 M ( $\text{NaOCl}$ ) foi usado como agente oxidante forte, necessário para o processo de degradação de cianetos. Utilizou-se também uma solução de soda cáustica a 0,3M ( $\text{NaOH}$ ) na oxidação de  $\text{CN}^-$  com o objectivo de garantir que esta ocorra dentro de uma gama de valores de pH pretendidos ( $\text{pH} > 11$ ) e que a própria formação de cianatos ( $\text{OCN}^-$ ) seja mais eficiente.

### **2.2.1.2 – Procedimento experimental em descontínuo**

O conjunto de experiências em descontínuo, relativas à oxidação de  $\text{CN}^-$  foram realizadas num reactor batch (descontínuo) com 600 ml de solução contaminada com cianeto, (figura 2.11). O agente oxidante ( $\text{NaOCl}$  a 0,13M) foi adicionado ao longo do tempo de reacção em quantidades específicas e com intervalos de tempo definidos, de forma a garantir uma melhor monitorização dos dados.

A reacção foi agitada a 150 – 200 rpm (agitação não muito vigorosa) de modo a permitir uma melhor estabilização dos valores de pH e ORP (potencial de oxidação - redução). As amostras foram periodicamente recolhidas ao longo do tempo e posteriormente digeridas de modo a possibilitar a leitura da quantidade de cianeto livre ( $\text{CN}^-$ ) presente.



**Figura 2.11:** Montagem experimental relativa à reacção de oxidação de  $\text{CN}^-$ .

Foram estudados os efeitos de vários parâmetros na oxidação de  $\text{CN}^-$ . A velocidade de oxidação de  $\text{CN}^-$  pelo hipoclorito de sódio foi medida sobre uma gama de pH superior a 11; para uma gama de temperatura situada entre  $18^\circ\text{C}$  –  $45^\circ\text{C}$  e para uma gama de concentração de hipoclorito de sódio de 0,0325 – 0,13 M.

### 2.2.1.3 – Métodos analíticos

Cada uma das amostras de  $\text{CN}^-$  foi sujeita a uma digestão por destilação automática (Vapodeste VAP – 30) de modo a permitir a separação de todos os complexos existentes na solução. A concentração de  $\text{CN}^-$  de cada amostra foi determinada por potenciometria com o auxílio de um eléctrodo selectivo de cianetos (Modelo 50260 – Hach Company). O pH da solução foi monitorizado usando um medidor de pH (pH 320 – WTW) e o valor do potencial de oxidação redução (ORP) foi medido com o auxílio de um eléctrodo de combinação ORP (Modelo 50230 – Hach Company).

### 2.2.1.4 – Desenvolvimento do modelo

Através de várias pesquisas efectuadas <sup>[14, 26, 27, 28]</sup>, demonstraram que a destruição inicial de  $CN^-$  pela acção de diferentes agentes oxidantes pode ser descrita por um modelo que segue uma cinética de pseudo - primeira ordem aparente, onde a velocidade de oxidação de  $CN^-$  é proporcional à concentração de substrato dissolvido  $[CN^-]$ .

$$\frac{d[CN^-]}{dt} = -k'[CN^-] \quad (2.11)$$

Onde  $k'$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante da velocidade cinética de primeira ordem aparente. Através da integração da equação (2.11) obtém-se:

$$[CN^-]_t = -[CN^-]_0 \exp(-k't) \quad (2.12)$$

Onde  $[CN^-]_0$  é a concentração inicial de  $CN^-$ . As constantes de velocidades de primeira ordem foram determinadas pela representação gráfica de  $\ln\left(\frac{[CN^-]_0}{[CN^-]_t}\right)$  vs. *tempo*. Onde  $[CN^-]_t$  é a concentração de  $CN^-$  medida ao longo da reacção.

### 2.2.1.5 – Método de processamento de dados

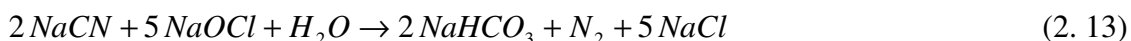
A velocidade de reacção foi monitorizada pela medição da alteração da concentração de  $CN^-$  ao longo do tempo. Variando um único componente de reacção ao longo de um intervalo de concentrações, mantendo todos os outros parâmetros constantes. Uma representação gráfica de  $\ln\left(\frac{[CN^-]_0}{[CN^-]_t}\right)$  vs. *tempo* da reacção dá-nos uma recta com um declive equivalente à constante de velocidade da reacção de  $CN^-$ .

### 2.2.1.6 – Algoritmo em Matlab do possível mecanismo referente à oxidação de cianetos.

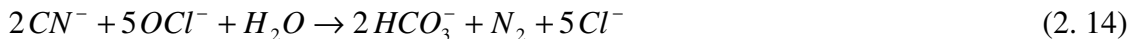
Com o auxílio do programa de Matlab, realizou-se um algoritmo capaz de ilustrar o histórico de concentrações de reagentes e produtos, bem como determinar e otimizar o valor da constante de velocidade, assumindo um modelo cinético de pseudo - primeira ordem, tendo em conta a reacção global da oxidação de cianetos

Para tal, utilizou-se a função ODE 15-S para o cálculo das equações diferenciais e a função fminsearch para o cálculo e optimização do valor da constante cinética.

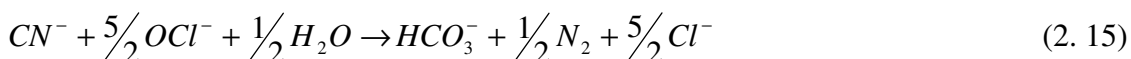
Tendo em conta o mecanismo de oxidação de cianetos representado pelas equações (2.7, 2.8 e 2.9), a reacção global referente ao mecanismo de oxidação de  $CN^-$  pode ser traduzida pela equação (2.13) onde  $CN^-$  surge na forma de cianeto de sódio (NaCN).



Simplificando a equação (2.12), temos:



Dividindo pelo número de moles referente ao  $CN^-$ , obtemos:



## 2.2.2 Resultados e discussão

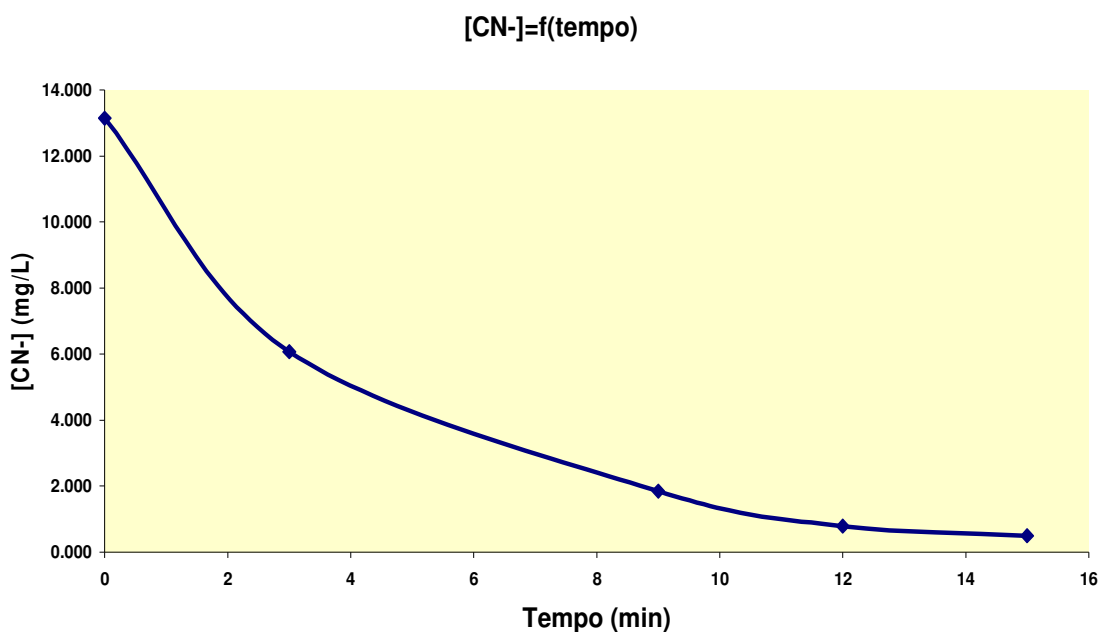
Todos os efluentes contendo cianetos terão que passar por esta etapa antes de para a linha comum de processo.

A oxidação consegue-se pela a adição de oxidantes fortes em meio alcalino ( $pH > 11$ ). Para o nosso estudo, usou-se hipoclorito de sódio (NaOCl), como oxidante, enquanto que o meio alcalino foi obtido pela adição de soda cáustica (NaOH).

A oxidação de  $CN^-$  pelo hipoclorito de sódio pode ser observada através da figura 2.12.

Através da sua análise, verifica-se que para os primeiros três minutos de reacção a remoção de  $\text{CN}^-$  é mais acentuada, conferindo-lhe deste modo uma maior velocidade de oxidação de  $\text{CN}^-$  nos instantes iniciais.

Contudo, a reacção de oxidação de  $\text{CN}^-$  pelo  $\text{NaOCl}$  mostrou ser bastante rápida e eficaz, apresentando uma eficiência de remoção de 96,2% ao fim de 15 minutos de reacção.



**Figura 2.12:** Remoção de  $\text{CN}^-$  na presença de um agente oxidante (hipoclorito de sódio) em função do tempo, tendo em conta as amostras retiradas.

( $\text{pH} > 11$ );  $C_{\text{CN}^-} = 13,150 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{NaOCl}}$  a 13 %;  $C_{\text{NaOH}}$  a 30%;  $T = 18^\circ\text{C}$ ; agitação não muito vigorosa).

#### 2.2.2.1 – Valor óptimo de ORP para a oxidação de cianetos.

A zona de “trabalho” é determinada de acordo com um valor de ORP. Para um dado valor de ORP óptimo, o efluente contendo  $\text{CN}^-$  encontra-se completamente oxidado.

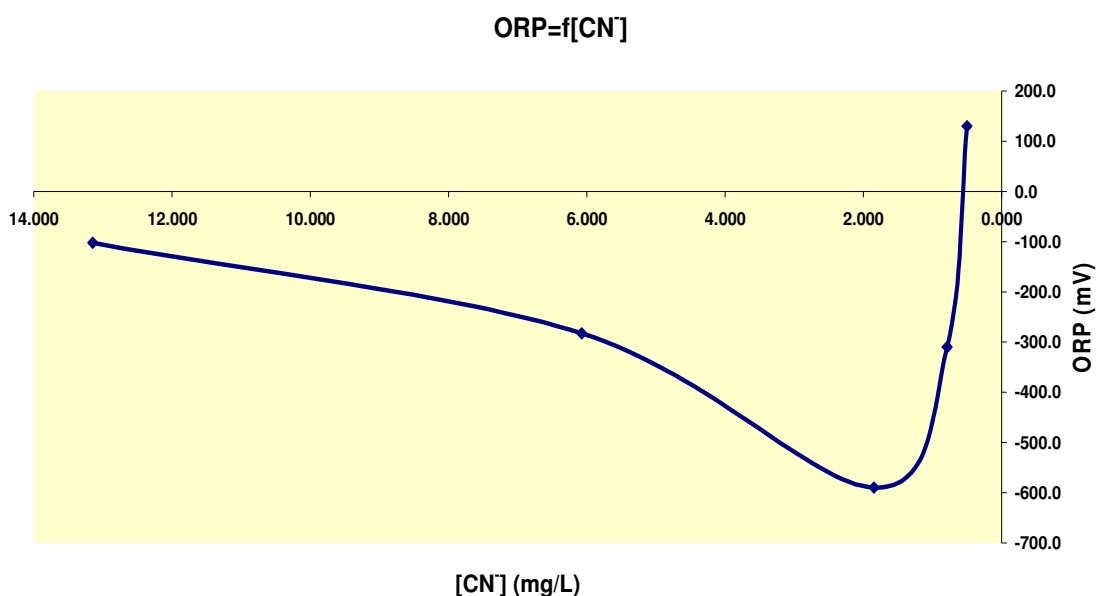
Pela a análise do valor de potencial de oxidação – redução (ORP) obtido experimentalmente no final da reacção de oxidação (figura 2.13), obteve-se um valor de 130,6 mV. Comparando com o valor de referência utilizado na zona de processo de



tratamento ( $ORP > 460\text{ mV}$ ), verificamos que o valor de ORP obtido experimentalmente apresenta um valor inferior.

Da análise dessa mesma diferença, concluímos que o efluente tratado em laboratório apresenta uma maior facilidade de oxidação de  $CN^-$  tanto ao nível de hipoclorito de sódio consumido, como ao nível do tempo de reacção necessário até atingir uma eficiência de  $\approx 100\%$  de remoção.

Esta diferença de valores deve-se ao volume e à concentração reduzida ( $13,150\text{ mg/L}$  de  $CN^-$ ) de efluente utilizado experimentalmente, influenciando deste modo o tempo de reacção, bem como o valor final de ORP obtido.



**Figura 2.13:** Valores do potencial de oxidação – redução (ORP) em função do valor da concentração de  $CN^-$  ao longo do tempo.

( $pH > 11$ );  $C_{CN^-} = 13,150\text{ mg/L}$ ;  $C_{NaOCl}$  a 13 %;  $C_{NaOH}$  a 30%;  $T = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; agitação não muito vigorosa).

Além disso, o valor de referência utilizado na zona de processo ( $ORP > 460\text{ mV}$ ) tem como base, um estudo efectuado ao tratamento de efluentes cianetados mais difíceis de tratar. Garantindo desta forma um tratamento eficaz para todos tipos de efluentes.

Ao contrário do que se observa na redução de crómio, onde o valor óptimo de ORP relativo à redução de crómio pode ser encontrado por meio de pesquisa de literatura, no

caso de oxidação de cianetos já não é possível, visto que neste caso o valor de ORP sofre facilmente variações, dependendo do tipo de efluente cianetado a ser tratado.

É de referir que o facto de um dado efluente cianetado ser muito ou pouco concentrado, não significa que seja mais ou menos fácil de tratar. Existem outros factores que influenciam negativamente a oxidação de cianetos e por conseguinte o valor de ORP.

A quantidade de compostos orgânicos (gorduras) presentes num dado efluente cianetado contribui negativamente no processo de oxidação. Os compostos orgânicos formam complexos bastante estáveis com o cianeto e os restantes metais, dificultando deste modo a ruptura dessas mesmas ligações, por parte do agente oxidante (NaOCl) e por conseguinte, a oxidação de cianetos.

Além do que foi referido anteriormente, poderá ainda ocorrer a competição por parte dos compostos orgânicos e os cianetos em relação ao hipoclorito de sódio (agente oxidante). Nestes casos é necessário fornecer uma maior quantidade de reagentes (NaOCl e NaOH), onde o tempo de reacção para garantir uma oxidação completa aumenta drasticamente.

## **Cinética de oxidação de $\text{CN}^-$ .**

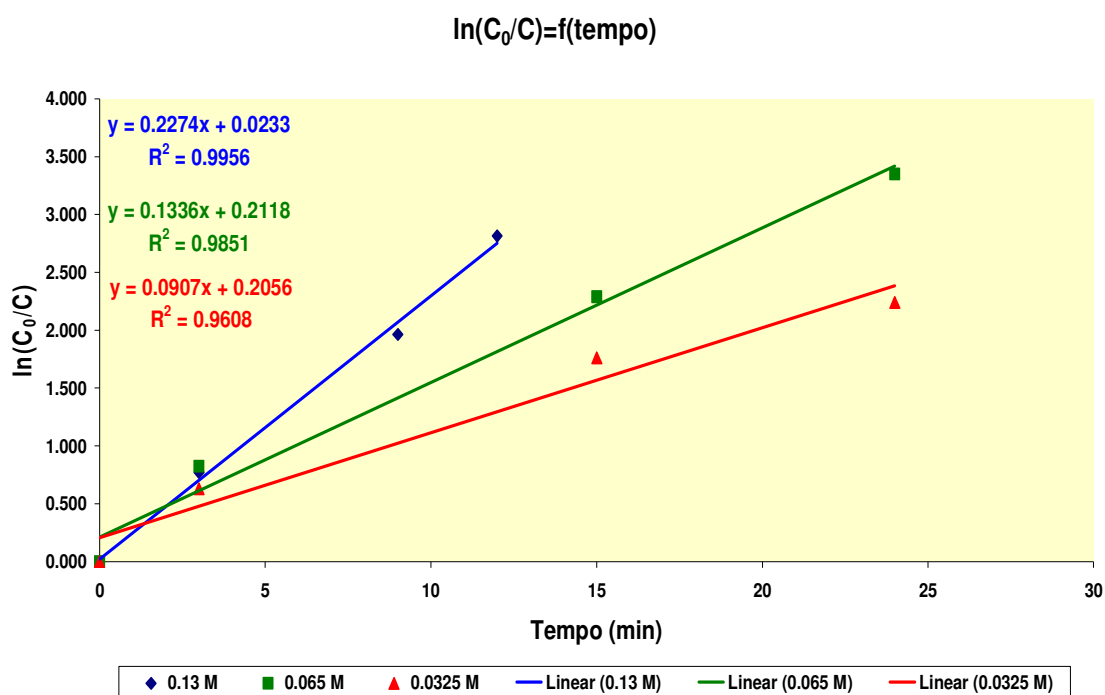
### **2.2.2.2 – Efeito da concentração de hipoclorito de sódio (NaOCl) na velocidade de oxidação de $\text{CN}^-$**

A oxidação de  $\text{CN}^-$  em função da concentração de hipoclorito de sódio utilizada pode ser analisada através da figura 2.14. Foram aplicadas neste estudo três dosagens de hipoclorito de sódio (0,13; 0,065; e 0,0325 M), onde as constantes de velocidade de oxidação ( $k'$ ) observadas foram, 0,227; 0,134 e 0,0907  $\text{min}^{-1}$ , respectivamente. Da análise dos valores obtidos, verifica-se que quanto maior for a concentração de hipoclorito de sódio, maior serão os valores das constantes de velocidade de oxidação de  $\text{CN}^-$  e menor será o tempo necessário para ocorrer a oxidação completa (< 0.5 mg/L) de cianetos.

Da análise dos valores de correlação ( $R^2$ ) obtidos para as três dosagens hipoclorito de sódio aplicadas, verifica-se que este sofre uma diminuição à medida que a concentração de operação vai diminuindo.

De acordo com o valor obtido para a dosagem de hipoclorito de 0.0325 M ( $R^2=0,9608$ ), verifica-se que o comportamento desta reacção se afasta um pouco de uma cinética de primeira ordem.

A diminuição do valor da constante de velocidade está directamente associada à diminuição da dosagem de hipoclorito utilizada. Sabe-se deste modo que, à medida que a concentração de hipoclorito de sódio diminui, o factor de competitividade entre o cianeto e os restantes compostos para com o agente oxidante é cada vez mais significativo e por conseguinte induz numa diminuição da velocidade de remoção de  $CN^-$  e aumento do tempo de tratamento.



**Figura 2.14:** Influência do agente oxidante hipoclorito de sódio (NaOCl) na velocidade de oxidação de  $CN^-$  em função do tempo de reacção.

(pH > 11;  $C_{CN^-} = 13,150$  mg/L;  $C_{NaOH}$  a 30%; T=18°C; agitação não muito vigorosa)

### 2.2.2.3 – Efeito do valor de pH inicial na velocidade de oxidação de $\text{CN}^-$ pelo hipoclorito de sódio.

A oxidação do cianeto a diferentes condições de pH origina à formação de diferentes produtos de reacção. Para soluções fortemente alcalinas ( $\text{pH} > 12$ ) dá-se normalmente a formação de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e azoto ( $\text{N}_2$ ) em meio aquoso. No caso de soluções pouco ácidas ( $\text{pH}$  entre 5,2 – 6,8) dá-se a formação de ( $\text{NH}_4^+$  e  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). Para soluções alcalinas situadas entre 7,0 – 11, pode dar-se a formação de iões de amónia ( $\text{NH}_4^+$ ), carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), azoto ( $\text{N}_2$ ) e cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ).

Através de várias pesquisas efectuadas <sup>[12, 17, 28]</sup>, constata-se a existência de uma diminuição da velocidade de degradação de cianetos com o aumento de valor de pH de operação. Esta diminuição deve-se essencialmente à diminuição da selectividade, tendo em conta a formação de cianatos ( $\text{OCN}^-$ ) e respectiva oxidação de produtos. Contudo, crê-se que a remoção de  $\text{CN}^-$  é relativamente elevada para valores de pH situados entre 7 – 11.

No nosso caso de estudo, o conjunto de experiências relativas à oxidação de cianeto foram conduzidas para valores de  $\text{pH} \geq 11$  por meio de adição de soda cáustica ( $\text{NaOH}$ ) ao longo do tempo.

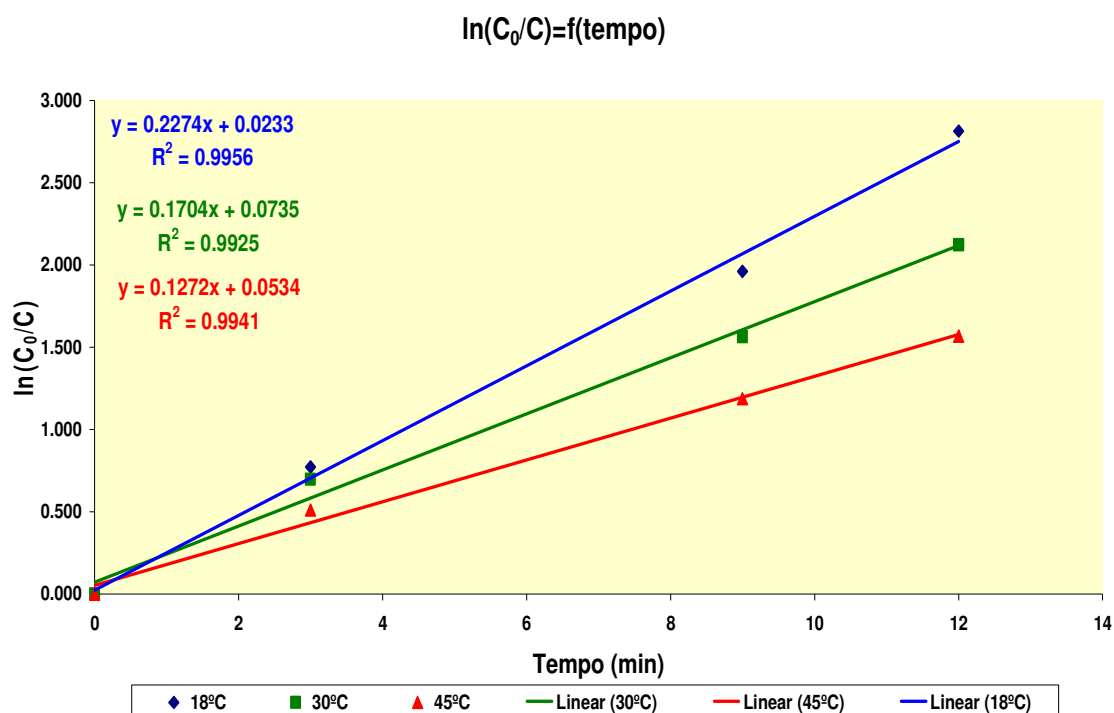
A necessidade de garantir um meio alcalino deve-se essencialmente à possível formação de sal de cianeto de sódio ( $\text{NaCN}$ ) em vez de cianato de sódio ( $\text{NaOCN}$ ), no caso de operarmos a valores de pH mais baixos. De referir ainda, que se esse abaixamento de pH ocorrer depois da formação de cianatos ter ocorrido, poderá mesmo formar-se ácido cianúrico.

### 2.2.2.4 – Efeito da temperatura na velocidade de oxidação de $\text{CN}^-$ pelo hipoclorito de sódio.

O efeito da variação de temperaturas na velocidade de oxidação de  $\text{CN}^-$  foi estudada através do aumento de temperatura de 291 a 318 K (figura 2.15). Esta linearidade sugere que a oxidação de  $\text{CN}^-$  na presença de hipoclorito de sódio, segue uma cinética de pseudo – primeira ordem. As constantes de velocidade de reacção às três temperaturas (18, 30 e 45 °C) foram 0,227; 0,170 e 0,127  $\text{min}^{-1}$ , respectivamente.

Um aumento da temperatura de reacção provoca uma diminuição da velocidade de reacção. Verifica-se que a velocidade de oxidação diminui para metade do seu valor, tendo em conta o aumento de temperatura de 18 para 45 °C.

Os resultados sugerem que a remoção de  $\text{CN}^-$  pelo hipoclorito de sódio não seja afectada significativamente com a variação de temperatura aplicada (18 – 45°C). Esta observação poderá ser importante, tendo em conta as variações de temperatura que possam ocorrer na zona de processo (variações de temperatura sazonais).

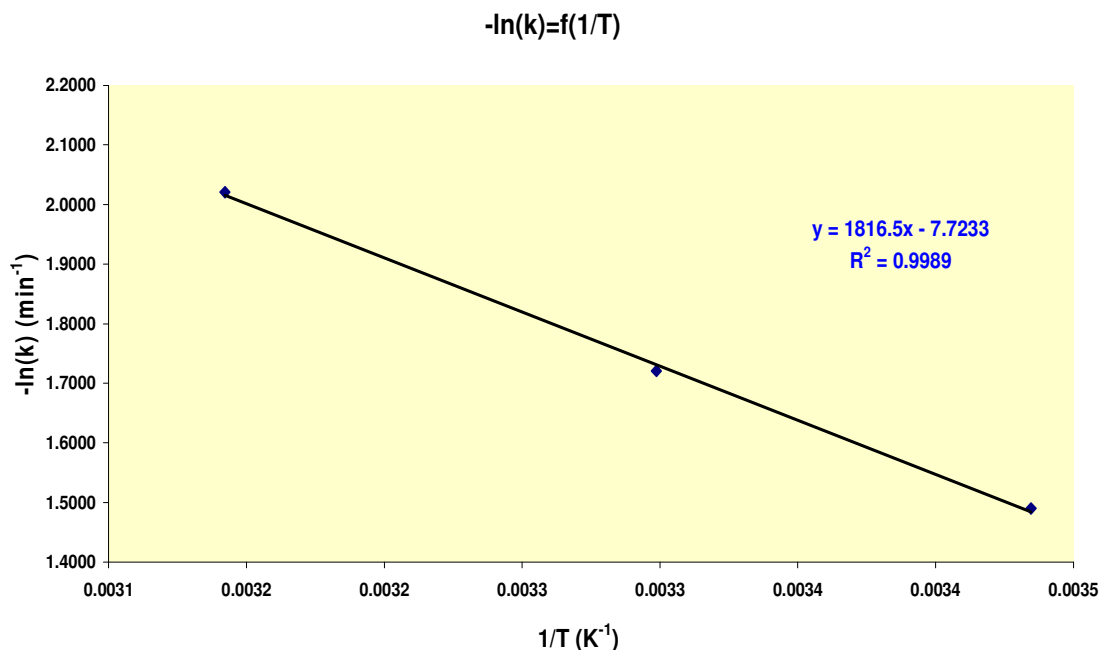


**Figura 2.15:** Efeito da temperatura de reacção na velocidade de oxidação de  $\text{CN}^-$  pelo hipoclorito de sódio de sódio (NaOCl).

(pH > 11;  $C_{\text{CN}^-}$  = 13,150 mg/L;  $C_{\text{NaOCl}}$  a 13%;  $C_{\text{NaOH}}$  a 30%; agitação não muito vigorosa)

Os valores de  $k'$  calculados às várias temperaturas foram correlacionados pela equação (2.16) e demonstradas na figura 2.16, que deu origem a uma energia de activação estimada de 15,1 kJ/mol e um factor pré-exponencial de  $2,26 \times 10^{+3} \text{ min}^{-1}$ .

$$-\ln k = -7,7233 + \left( \frac{1816,5}{T} \right) \quad (2.16)$$



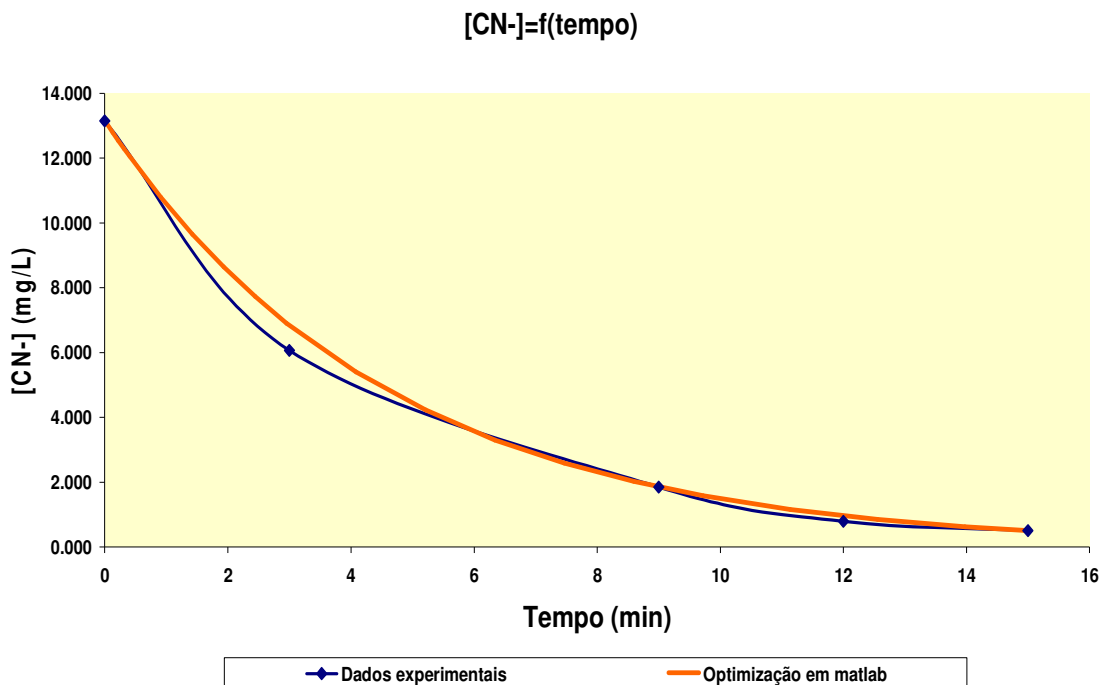
**Figura 2.16:** Correlação relativa às constantes de velocidades de reacção observadas ( $k$ ) com as temperaturas de reacção.

#### 2.2.2.5 – Determinação e optimização da constante cinética, relativa à oxidação de $\text{CN}^-$ .

Com o auxílio da ferramenta de programação “Matlab”, construiu-se um algoritmo de modo a representar a reacção de oxidação de  $\text{CN}^-$ , bem como a determinação e optimização do valor da constante de velocidade cinética ( $k$ )  $\text{min}^{-1}$ . Este programa teve com referência a experiência efectuada nas seguintes condições: ( $\text{pH} > 11$ ;  $C_{\text{CN}^-} = 13,150 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{NaOCl}}$  a 13%;  $C_{\text{NaOH}}$  a 30%;  $T = 18^\circ\text{C}$ ; agitação não muito vigorosa)

Após a determinação e optimização de  $k_{\text{optimizado}}$ , verifica-se que este apresenta um valor um pouco inferior, mas da mesma ordem de grandeza, quando comparado com o valor obtido experimentalmente.

O valor de  $k_{\text{otimizado}}$  foi de  $0,1089 \text{ min}^{-1}$  enquanto que para as mesmas condições iniciais de operação o  $k_{\text{experimental}}$  foi de  $0,227 \text{ min}^{-1}$ .



**Figura 2.17:** Representação gráfica da oxidação de CN<sup>-</sup> em função do tempo de reacção, tendo em conta os dados obtidos experimentalmente e a optimização em matlab.

(pH > 11;  $C_{\text{CN}^-}$  = 13,150 mg/L;  $C_{\text{NaOCl}}$  a 13%;  $C_{\text{NaOH}}$  a 30%; T = 18°C; agitação não muito vigorosa).

Através da representação gráfica dos valores de [CN<sup>-</sup>] vs. Tempo, tendo em conta dos dados experimentais e optimizados (figura 2.17), pode-se observar o comportamento e evolução de cada caso.

Da análise do gráfico, verifica-se que nos instantes iniciais existe (entre 1 – 5 minutos) um pequeno desvio dos dados experimentais face aos valores optimizados. Contudo, para ambos os casos observa-se uma remoção significativa de CN<sup>-</sup> nos primeiros três minutos de reacção.

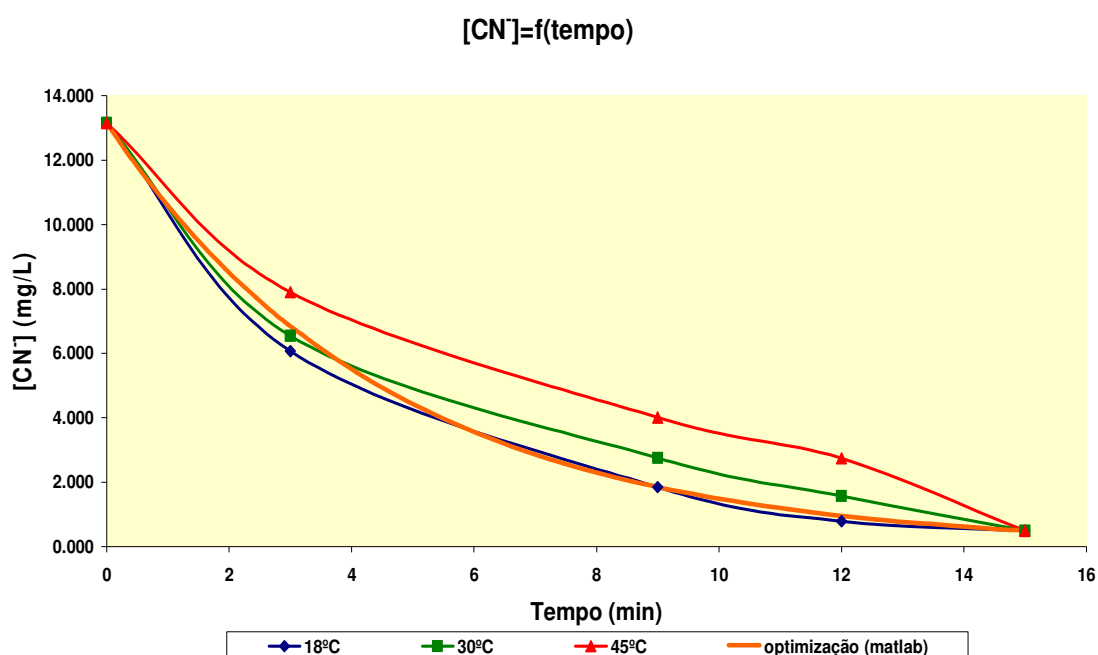
Este pequeno desvio, pode dever-se ao facto de inicialmente não estarem garantidas todas as condições de operação, nomeadamente o valor de pH. O facto de nos 3 a 6 minutos de reacção, o valor de pH estar abaixo de 11, pode originar à formação de diferentes produtos e por conseguinte provocar um pequeno desvio na curva.

Após cinco minutos de reacção, observa-se que os dados experimentais adquirem um comportamento muito semelhante, quando comparados com os dados otimizados. De referir ainda, que nesta altura as condições de operação já estão garantidas obtendo-se deste modo um bom ajuste.

Através de uma análise global da oxidação de  $\text{CN}^-$  conduzida experimentalmente, sugere que estes se ajustam perfeitamente ao modelo aplicado (cinética de pseudo 1ª ordem), tendo em conta a optimização realizada em Matlab.

Da análise da figura 2.18 e tendo em conta a gama de temperaturas utilizadas, verifica-se que quanto maior a temperatura de oxidação de  $\text{CN}^-$ , pior será o ajuste face aos dados otimizados em Matlab.

Para os dados experimentais relativos à temperatura de 30°C, observa-se que estes apresentam um comportamento um pouco semelhante, tendo em conta os dados experimentais relativos à temperatura de 18°C. Contudo, estes apresentam um desvio um pouco superior quando comparado com os dados otimizados.



**Figura 2.18:** Representação gráfica da oxidação de  $\text{CN}^-$  em função do tempo de reacção, tendo em conta os dados obtidos experimentalmente para diferentes temperaturas de operação e a optimização em matlab.

( $\text{pH} > 11$ ;  $C_{\text{CN}^-} = 13,150 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{NaOCl}}$  a 13%;  $C_{\text{NaOH}}$  a 30%; agitação não muito vigorosa).



Relativamente aos dados experimentais ( $T=45^{\circ}\text{C}$ ), verifica-se um desvio superior ao longo de toda a reacção. Neste caso o aumento de temperatura ( $45^{\circ}\text{C}$ ) provoca uma maior interferência na reacção de remoção de  $\text{CN}^-$ , que por sua vez induz num afastamento do modelo aplicado (cinética de pseudo 1ª ordem).

O facto de operarmos a temperaturas superiores, provoca uma perda rápida de cloreto cianogénio ( $\text{CNCl}$ ) por evaporação <sup>[29]</sup> e por conseguinte, interfere com a formação de cianatos e sua oxidação completa.



## 2.3 Ensaio de Jar – Test.

O processo de coagulação e floculação são normalmente sensíveis a algumas variáveis, tais como a dosagem de coagulante, pH precipitação, bem como a natureza a suspensão a ser tratada. Para tal, é necessário testar as condições de coagulantes e floculantes com suspensões específicas antes de se projectar o sistema de coagulação – floculação na zona de processo.

Através de simples testes pode-se obter boas informações para projectar um sistema de coagulação – floculação de uma forma menos dispendiosa. Esses testes (Jar – Test) visam essencialmente em encontrar condições óptimas de coagulação e floculação ao nível laboratorial, através da determinação de um pH e uma dosagem óptima para o processo de coagulação de águas residuais.

Este teste de laboratório tenta simular a coagulação e floculação à escala de processo, podendo ser conduzida a uma gama ampla de condições. Para verificar a sua eficácia é necessário examinar o sobrenadante de modo a determinar a quantidade residual de metal.

Para o nosso caso de estudo, realizou-se um conjunto de vários teste de jarro (Jar – Test), no qual se pretende otimizar o processo de coagulação – floculação de efluentes concentrados em Fe(II) e/ou Ni.

Sabe-se que tanto o Fe(II) com o Ni são metais de difícil precipitação no processo. E quando se encontram em elevadas concentrações causam enormes problemas no seu tratamento. No caso de efluentes concentrados em Fe(II), verifica-se um gasto enorme de reagente (NaOCl) para garantir a sua oxidação ( $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$ , facilmente precipitável).

De modo a garantir um tratamento óptimo e eficaz de efluentes concentrados em Fe(II) e/ou Ni, realizaram-se ao nível laboratorial vários ensaios de Jar – Test no qual se testou vários tipos de neutralizantes/precipitantes, coagulantes e floculantes, bem como o valor de pH e dosagem óptima, tendo em conta o tipo de efluente a ser tratado e a concentração de Fe(II) e/ou Ni iniciais presentes na solução.

## **2.3.1 Materiais e métodos**

### **2.3.1.1 – Reagentes químicos**

As soluções sujeitas a tratamento foram obtidas a partir de efluentes industriais, apresentando elevadas concentrações de ferro (Fe) e/ou níquel (Ni).

Reagentes como a soda cáustica a 30% (NaOH), a cal ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), o sulfureto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) e solução de cal/carvão foram utilizados como agentes neutralizantes/precipitantes, ao longo do conjunto de ensaios de Jar – Test efectuados.

Utilizou-se também poli – cloreto de alumínio (PAC a 18%), trimercapto – s – triazina a 15% (TMT – 15) como agentes coagulantes e o polielectrólito (0,6 M) como agentes floculante.

### **2.3.1.2 – Procedimento e condições experimentais (Jar – Test)**

Os volumes de amostras variam entre 350 – 500 ml, foram sujeitas ao processo de tratamento (coagulação e floculação) com o auxílio de um aparelho próprio para ensaios de Jar – Test, com capacidade para 6 copos de 1000 ml. Os copos contendo as respectivas amostras, foram colocados no aparelho de Jar – Test (Modelo – Isco 00090) iniciando-se de seguida a sua agitação (100 – 120 rpm). Procedeu-se à adição de reagentes, tendo em conta os diferentes tipos de ensaios, sendo de referir que a adição do floculante vem associado a uma agitação rápida (pH 9 – 9,5), de modo a garantir uma rápida dispersão na solução, seguida de uma agitação lenta (promover uma formação de flocos de maior dimensão e mais densos, evitando que estes quebrem com uma possível agitação rápida).

Após o processo de floculação estar concluído, deixou-se repousar as amostras (30 min – 2 h) de modo a permitir uma sedimentação dos flocos formados.

Retirou-se amostras do sobrenadante referente a cada ensaio e procedeu-se à sua digestão para possibilitar posteriormente a análise da quantidade de metais presentes no respectivo sobrenadante.



**Figura 2.19:** Equipamento de Jar – Test utilizado experimentalmente.

### **2.3.1.3 – Método de análises**

O pH das soluções em estudo foi monitorizado usando um medidor de pH (pH 320 – WTW). Cada uma das amostras do sobrenadante foram sujeitas a uma digestão de modo a separar todos os complexos presentes em solução e por conseguinte permitir a análise e determinação da quantidade de metais (Fe e Ni).

A concentração de ferro e níquel de cada amostra foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular – UV/Vis (espectrofotómetro UV/Vis – HELIO  $\alpha$  – UNICAM).

### **2.3.2 Resultados e discussão**

De modo a otimizar o processo de coagulação e floculação tendo em conta efluentes concentrados quanto à presença de ferro (Fe) e níquel (Ni), realizou-se vários ensaios de Jar – Test, nos quais se testou a utilização de diferentes tipos de reagentes (neutralizantes e coagulantes).

Os ensaios de Jar – Test efectuados, visam essencialmente testar a sequência óptima dos reagentes bem, como determinar a sua dosagem e o pH de operação óptimos.

### 2.3.2.1 – Jar-Test – otimização da precipitação de ferro (Fe).

Da análise das tabelas 2.1 e A.2.13 (Anexos 2 – Observações experimentais) verifica-se que para a amostra 1 e 2, na qual se utiliza Na<sub>2</sub>S e TMT – 15 respectivamente, o valor da concentração final de ferro excede o valor mínimo estipulado por lei (licença ambiental). Através da análise das amostras 3 e 4, observa-se que a adição de soda favorece a precipitação de ferro na presença de TMT – 15 e Na<sub>2</sub>S respectivamente, obtendo-se valores de [Fe]<sub>final</sub> na ordem de 0,710 e 1,63 (mg/L).

**Tabela 2.1:** Dados relativos aos valores de concentração inicial e final de ferro, tendo em conta o 1º conjunto de ensaios efectuados.

<i>Amostra</i>	<i>1º Jar-Test – efluente concentrado em ferro (Fe)</i>			
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
<i>[Ferro]<sub>inicial</sub> (mg/L)</i>	20 000,00			
<i>[Ferro]<sub>final</sub> (mg/L)</i>	3,30	3,04	0,710	1,63
<i>* [Ferro]<sub>mínima</sub> (mg/L)</i>	2,0			

\* Valor referente à concentração mínima de ferro, relativo à licença ambiental estipulada pela empresa ATRIAG (Anexo A.7.1).

Contudo, verifica-se que o TMT – 15 mostrou-se ser mais eficaz quando comparado com o Na<sub>2</sub>S.

Relativamente aos dados da tabela 2.2 e A.2.14 (Anexos 2 – Observações experimentais), verifica-se que a precipitação de ferro é favorecida com o uso de Na<sub>2</sub>S e TMT – 15 a valores de pH baixos.

Da análise da amostra 4 verifica-se que esta obteve uma [Fe]<sub>final</sub> na ordem de 1,29 (mg/L), enquanto que para a amostra 2 obteve-se uma [Fe]<sub>final</sub> de 2,15 (mg/L).

Como já foi anteriormente referido, mais uma vez o TMT – 15 mostrou ser mais eficaz que o Na<sub>2</sub>S na remoção de ferro, respeitando os parâmetros mínimos de ferro permitido por lei.

**Tabela 2.2:** Dados relativos às condições de operação, bem como os valores de concentração inicial e final de ferro, tendo em conta o 2º conjunto de ensaios efectuados.

	<b>2º Jar-Test – efluente concentrado em ferro (Fe)</b>			
<b>Amostra</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>[Ferro]<sub>inicial</sub> (mg/L)</b>	75 000,00			
<b>[Ferro]<sub>final</sub> (mg/L)</b>	15,54	2,15	2,74	1,29
<b>* [Ferro]<sub>mínima</sub> (mg/L)</b>	2,0			

\* Valor referente à concentração mínima de ferro, relativo à licença ambiental estipulada pela empresa ATRIAG (Anexo A.7.1).

### 2.3.2.2 – Jar-Test – optimização da precipitação de níquel (Ni).

Da análise da tabela 2.3 e A.2.15 (Anexos 2 – Observações experimentais), observa-se que o uso de cal (amostra 1) ou cal/carvão (amostra 2) favorecem a remoção de níquel para valores inferiores aos estipulados por lei. Já na amostra 3, verifica-se que a presença de soda não favorece a precipitação de níquel. Crê-se que, neste caso o níquel possui maior afinidade com a cal ou cal/carvão, formando mais facilmente hidróxidos de níquel insolúveis quando comparado com a soda.

**Tabela 2.3:** Dados relativos às condições de operação, bem como os valores de concentração inicial e final de níquel, tendo em conta o 1º conjunto de ensaios efectuados.

	<b>1º Jar-Test – efluente concentrado em níquel (Ni)</b>		
<b>Amostra</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>[Níquel]<sub>inicial</sub> (mg/L)</b>	1 600,00		
<b>[Níquel]<sub>final</sub> (mg/L)</b>	0,877	0,710	2,23
<b>* [Níquel]<sub>mínima</sub> (mg/L)</b>	1,0		

\* Valor referente à concentração mínima de níquel, relativo à licença ambiental estipulada pela empresa ATRIAG (Anexo A.7.1).

Da análise da tabela 2.4 e A.2.16 (Anexos 2 – Observações experimentais), observa-se que para as três amostras, se obtiveram valores de [Ni]<sub>final</sub> dentro dos parâmetros mínimos permitidos por lei.

Contudo, verifica-se que o uso de solução de cal/carvão juntamente com o agente de Na<sub>2</sub>S favorece consideravelmente a remoção de níquel. Comparando as amostras 1 e 2 observa-se que a adição de PAC favorece minimamente a precipitação de Ni.

**Tabela 2.4:** Dados relativos às condições de operação, bem como os valores de concentração inicial e final de níquel, tendo em conta o 2º conjunto de ensaios efectuados.

<i>Amostra</i>	<i>2º Jar-Test – efluente crítico em níquel (Ni)</i>		
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
<i>[Níquel]<sub>inicial</sub> (mg/L)</i>	500,00		
<i>[Níquel]<sub>final</sub> (mg/L)</i>	0,760	0,604	0,339
<i>* [Níquel]<sub>mínima</sub> (mg/L)</i>	1,0		

\* Valor referente à concentração mínima de níquel, relativo à licença ambiental estipulada pela empresa ATRIAG (Anexo A.7.1).

### 2.3.2.3 – Jar-Test – optimização de precipitação de ferro (Fe) e níquel (Ni) em solução.

Analisando a tabela 2.5 e A.2.17 (Anexos 2 – Observações experimentais), relativa ao efluente concentrado em ferro e níquel, verifica-se que o uso de soda juntamente com o TMT – 15 não favorece a remoção de ferro. No entanto a remoção de níquel em ambos os Jar – Tests demonstram bons resultados.

**Tabela 2.5:** Dados relativos às condições de operação, bem como os valores de concentração inicial e final de ferro e níquel, tendo em conta o 1º conjunto de ensaios efectuados.

<i>Amostra</i>	<i>1º Jar-Test – efluente crítico em ferro (Fe) e níquel (Ni)</i>	
	<i>1</i>	<i>2</i>
<i>[Ferro]<sub>inicial</sub> (mg/L)</i>	8 000,00	
<i>[Níquel]<sub>inicial</sub> (mg/L)</i>	850,00	
<i>[Ferro]<sub>final</sub> (mg/L)</i>	2,23	1,65
<i>[Níquel]<sub>final</sub> (mg/L)</i>	0,583	0,490
<i>* [Ferro]<sub>mínima</sub> (mg/L)</i>	2,0	
<i>* [Níquel]<sub>mínima</sub> (mg/L)</i>	1,0	

\* Valor referente à concentração mínima de ferro e níquel, relativo à licença ambiental estipulada pela empresa ATRIAG (Anexo A.7.1).



**Tabela 2.6:** Dados relativos às condições de operação, bem como os valores de concentração inicial e final de ferro e níquel, tendo em conta o 2º conjunto de ensaios efectuados.

<i>Amostra</i>	<i>2º Jar-Test – efluente crítico em ferro (Fe) e níquel (Ni)</i>			
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
<i>[Ferro]<sub>inicial</sub> (mg/L)</i>	3 000,00			
<i>[Níquel]<sub>inicial</sub> (mg/L)</i>	500,00			
<i>[Ferro]<sub>final</sub> (mg/L)</i>	3,45	0,845	3,72	2,54
<i>[Níquel]<sub>final</sub> (mg/L)</i>	0,298	0,256	0,214	0,214
<i>* [Ferro]<sub>mínima</sub> (mg/L)</i>	2,0			
<i>* [Níquel]<sub>mínima</sub> (mg/L)</i>	1,0			

\* Valor referente à concentração mínima de ferro e níquel, relativo à licença ambiental estipulada pela empresa ATRIAG (Anexo A.7.1).

Pela análise da tabela 2.6 e A.2.18 (Anexos 2 – Observações experimentais), verifica-se que a remoção de ferro e níquel é mais eficaz com a aplicação de TMT – 15 para valores de pH baixos (4 – 4,5) e para dosagens óptimas na ordem de 1,5 – 2,0 ml, tendo em conta a carga inicial de metais.

Da análise da amostra 4 (tabela 2.6), observa-se mais uma vez que a adição de soda influencia negativamente a precipitação de ferro. No entanto as concentrações residuais de níquel obtidas, respeitam os limites mínimos estipulados por lei e licença ambiental.

#### 2.3.2.4 – Precipitação de Fe e Ni ao nível processual.

Tendo em conta o conjunto de ensaios (Jar – Test) efectuados ao nível laboratorial e os respectivos resultados obtidos, testou-se à escala processual a sua aplicação.

Da análise da tabela 2.7, pode-se observar os valores dos parâmetros de entrada e saída após o seu tratamento, na qual se testou a aplicação de solução de cal/carvão e sulfureto de sódio (Na<sub>2</sub>S).

**Tabela 2.7:** Registo da concentração de Fe e Ni antes e após o seu tratamento, tendo em conta a aplicação de sulfureto e solução de cal/carvão.

	<b>Efluente de entrada</b>	<b>Efluente de saída</b>
<b>[Ferro] mg/L</b>	7289,60	0,427
<b>[Níquel] mg/L</b>	259,00	0,510
<b>pH (Esc. Sorensen)</b>	1,80	8,41

Da análise dos resultados obtidos, verifica-se que o uso de sulfureto de sódio (fase inicial) a pH 3 – 3,5 e cal/carvão, promovem uma boa precipitação de ferro e níquel, pois após o seu tratamento ambos os parâmetros encontram-se abaixo dos valores estipulados por lei e licença ambiental (Anexo 7 – tabela A.7.1).

O uso de sulfureto de sódio e cal/carvão na zona de processo vem comprovar os resultados obtidos nos ensaios de Jar – Test, bem como a importância da sua realização (Anexo 2 – tabela A.2.13; A.2.15 e A.2.16).

**Tabela 2.8:** Registo da concentração de Fe e Ni antes e após o seu tratamento, tendo em conta a aplicação de solução de cal/carvão, sulfureto, soda e TMT – 15.

	<b>Efluente de entrada</b>	<b>Efluente de saída</b>
<b>[Ferro] mg/L</b>	3147,10	1,87
<b>[Níquel] mg/L</b>	210,00	0,995

A tabela 2.8, refere-se ao tratamento de um efluente efectuado na primeira tina (homogeneização), na qual se adicionou solução de cal/carvão, sulfureto de sódio, soda cáustica e uma quantidade mínima de TMT – 15.

Da análise dos resultados obtidos, verifica-se que as condições mínimas exigidas para tratamento foram atingidas, pois tanto a concentração final de ferro como a de níquel obedecem aos parâmetros mínimos estipulados por lei e licença ambiental (Anexo 7 – tabela A.7.1).

Apesar das concentrações de entrada (Fe e Ni) serem inferiores quando comparadas com os valores referentes à tabela 2.7, esta possui valores de saída superiores.

Este facto deve-se essencialmente à possível presença de compostos orgânicos e complexos estáveis, que dificultam o respectivo tratamento.

## 2.4 Caracterização e classificação de lamas provenientes do processo.

Após os processos de decantação e desidratação mecânica obtém-se as lamas desidratadas provenientes do tratamento de efluentes. As lamas são colocadas em sacos próprios “big – bags” e são levadas para o depósito de armazenamento de lamas existente na ATRIAG, para posteriormente serem transportadas para aterros próprios, tendo em conta o tipo de lama.

As lamas obtidas no final do processo podem ser classificadas do seguinte modo:

***Lamas perigosas:*** Lamas minerais instáveis ou tóxicas que contêm elevadas quantidades de metais pesados, que só poderão ser armazenadas em aterros especiais para o efeito.

***Lamas não perigosas:*** Lamas minerais relativamente estáveis e não tóxicas que podem ser descarregadas em aterros ao ar livre ou até podem ser utilizadas como material inerte.

Resumindo, verifica-se que para diferentes tipos de lamas existem diferentes formas de evacuação das mesmas, onde o aspecto económico tem um impacto considerável tanto no seu tratamento como no seu transporte e descarga final.

Este estudo pretende demonstrar que o tratamento de efluentes com metais pesados pode originar a formação de lamas, as quais poderão ser estáveis ou não.

Para tal, realizou-se uma análise referente a uma amostra de lama produzida no processo de tratamento da estação, à qual se efectuou uma digestão ácida de modo a quantificar os metais presentes na amostra de lama e uma análise ao eluato por lixiviação.

### 2.4.1 Materiais e métodos

Os reagentes como, o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e o peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) foram utilizados para promover a digestão ácida oxidante, enquanto que a água destilada foi utilizada de modo a promover a lixiviação (eluato).

#### **2.4.1.1 – Procedimento**

A amostra de lama foi inicialmente submetida a uma digestão ácida oxidante. A digestão foi iniciada com adição de  $\text{HNO}_3$  (1:1) à temperatura de  $95^\circ\text{C}$  com refluxo durante 10 – 15 minutos, seguida de adição de  $\text{HNO}_3$  a 65% de modo a garantir uma digestão completa dos compostos metálicos presentes na lama. A oxidação foi promovida com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em volumes de 1 ml.

Após a respectiva digestão ácida oxidante se encontrar completa, procedeu-se à remoção das partículas sólidas por filtração a vácuo. Através da solução final obtida, efectuou-se a caracterização de lama, tendo em conta os diferentes metais existentes.

O eluato preparou-se por contacto com uma grande quantidade de amostra correspondente a cerca de 100 mg de amostra seca, com 1000 ml de água destilada, correspondente a uma razão sólidos/líquidos (1/10), provido de agitação lenta.

#### **2.4.1.2 – Métodos de análise**

A digestão ácida oxidante foi conduzida, tendo em conta o método 3050 EPA SW 846, promovendo a separação de todos os complexos existentes na amostra de lama.

A solução obtida a partir da lixiviação (eluato), foi conduzida segundo a norma DIN 38414 – S4, enquanto que a agitação foi efectuada com o auxílio do equipamento de Jar – Test (Modelo – Isco 00090) a uma agitação mínima.

O aquecimento foi garantido com o auxílio de uma placa de aquecimento (Modelo 34530), enquanto que a separação das partículas sólidas foi promovida por filtração a vácuo. As concentrações dos diferentes metais foram determinadas por espectrofotometria de absorção molecular (HELIO –  $\alpha$  – UNICAM – UV/VIS).

## 2.4.2 Resultados e discussão

Da análise da tabela 2.9, referente aos valores de quantidade de metais pesados presentes na amostra de lama após o ataque ácido, verifica-se que estes respeitam perfeitamente os critérios mínimos de admissão estipulados por lei (Anexo 7 – tabela A.7.2).

**Tabela 2.9:** Dados relativos ao ataque ácido efectuado á amostra de lama em estudo.

<b>Parâmetros de análise</b>	<b>Resultados</b>	<b>Unidades</b>
<b>Perda a 105°C</b>	58.26	%
<b>Cobre total</b>	5796.95	mg/kg
<b>Chumbo total</b>	503.75	mg/kg
<b>Zinco total</b>	3657.93	mg/kg
<b>Níquel total</b>	2914.09	mg/kg
<b>Crómio total</b>	136.56	mg/kg

Contudo, de modo a obter uma classificação final quanto à perigosidade da lama é necessário ter em conta não só o ataque ácido, mas também a análise sobre o eluato da mesma. Esta análise é bastante importante, pois quantifica a perda de metais pesados por lixiviação.

Da análise da tabela 2.10 referente ao estudo sobre o eluato e tendo em conta os valores mínimos de aceitação estipulados por lei (Anexo 7 – tabela A.7.3), verifica-se que todos os parâmetros analisados estão classificados como inertes e não perigosos, sendo como tal classificada como lama não perigosa.

Contudo, é de salientar que o parâmetro de carbono orgânico total (COT) não é analisado no nosso laboratório, podendo deste forma condicionar a caracterização da nossa lama.

**Tabela 2.10:** Dados relativos à lixiviação efectuada em laboratório da amostra de lama em estudo.

<b>Parâmetros de análise</b>	<b>Resultados</b>	<b>Unidades</b>
<b>pH</b>	7.49	E. Sorensen
<b>Condutividade</b>	5.48	mS/cm
<b>Crómio (VI)</b>	0.014	mg/kg
<b>Crómio total</b>	0.0696	mg/kg
<b>Níquel</b>	0.522	mg/kg
<b>Zinco</b>	<0.004	mg/kg
<b>Cianetos</b>	0.312	mg/kg
<b>Chumbo</b>	0.714	mg/kg
<b>Cobre</b>	0.681	mg/kg

A análise e caracterização de lamas têm vindo a ganhar cada vez mais importância. O facto da lama ser não perigosa pode conduzir à minimização de alguns aspectos económicos, tais como transporte e destino das mesmas.

Para tal, é fundamental efectuar um conjunto de análises de lamas provenientes da zona de processo, de modo a criar uma base de dados, capaz de prever antecipadamente o tipo de lama a ser produzida, e por conseguinte realizar uma triagem adequada das mesmas.

## 2.5 Triagem de efluentes (2006/2007/2008).

Tendo em conta todos os efluentes de resíduos industriais recebidos para tratamento na ATRIAG durante o período de 2006 a 2008, realizou-se uma triagem detalhada visando essencialmente a caracterização de efluentes por cliente.

Efectuou-se uma triagem do tipo de efluente: ácido, alcalino, cianetado e crómicos, tendo em conta os seguintes parâmetros; Cobre (Cu), Ferro (Fe), Níquel (Ni) e Zinco (Zn).

Dada a elevada extensibilidade da triagem efectuada, apenas se ilustrou as concentrações médias de cada um dos metais (Cu, Fe, Ni e Zn).

**Tabela 2.11:** Registo do número de cargas recebidas para tratamento, bem com o valor médio da concentração de cada um dos metais (Cu, Fe, Ni e Zn) presente em cada tipo de efluente, referente ao ano de 2006.

	2006					
	Cargas	(% )	[mg/L]			
			Cu	Fe	Ni	Zn
<b>Ácidos</b>	265	71.82	154.656	216.413	709.468	1260.189
<b>Decapantes</b>				85555.117		
<b>Alcalinos</b>	12	3.25	1.633	801.028	27.223	67.404
<b>Cianetos</b>	22	5.96	162.704	73.127	80.911	585.365
<b>Crómios</b>	70	18.97	228.969	2314.858	1167.255	581.560
<b>Total de cargas</b>	369	100				

**Tabela 2.12:** Registo do número de cargas recebidas para tratamento, bem com o valor médio da concentração de cada um dos metais (Cu, Fe, Ni e Zn) presente em cada tipo de efluente, referente ao ano de 2007.

	2007					
	Cargas	(% )	[mg/L]			
			Cu	Fe	Ni	Zn
<b>Ácidos</b>	275	78.57	85.090	356.283	397.129	497.660
<b>Decapantes</b>				116574.833		
<b>Alcalinos</b>	5	1.43	1.286	32.604	9.022	65.134
<b>Cianetos</b>	19	5.43	107.351	205.211	53.635	691.934
<b>Crómios</b>	51	14.57	104.993	302.472	58.851	1498.627
<b>Total de cargas</b>	350	100				

**Tabela 2.13:** Registo do número de cargas recebidas para tratamento, bem com o valor médio da concentração de cada um dos metais (Cu, Fe, Ni e Zn) presente em cada tipo de efluente, referente ao ano de 2008.

	<b>2008</b>					
	<b>Cargas</b>	<b>(%)</b>	<b>[mg/L]</b>			
			<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
<b>Ácidos</b>	215	76.24	1246.609	398.717	172.779	255.837
<b>Decapantes</b>				126290.000		
<b>Alcalinos</b>	11	3.9	189.847	238.170	22.073	9.400
<b>Cianetos</b>	25	8.87	154.517	153.690	91.442	603.420
<b>Crómios</b>	31	10.99	82.479	129.004	277.656	231.727
<b>Total de cargas</b>	282	100				



### 3 Conclusões

Os resultados obtidos sobre a redução de Cr(VI) a Cr(III) pelo bissulfito de sódio conclui-se que:

A reacção de redução de Cr(VI), face às condições impostas ao nível experimental, segue uma cinética de ordem  $n=0,35$  relativa à concentração de Cr(VI).

A redução de Cr(VI) pelo agente redutor (bissulfito de sódio) é bastante eficaz, apresentando uma remoção muito próxima de 100%, num período de tempo na ordem de 18 minutos ( $\text{pH} < 2,5$ ;  $C_{\text{Cr}^{6+}} = 1004,5 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{NaHSO}_3}$  a 30 %;  $T = 17^\circ \text{C}$ ).

O valor óptimo de ORP obtido experimentalmente no final da redução de Cr(VI) foi na ordem de 374,4 mV ( $\text{pH} < 2,5$ ;  $C_{\text{Cr}^{6+}} = 1004,5 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{NaHSO}_3}$  a 30 %;  $T = 17^\circ \text{C}$ ).

Contudo, ao nível processual (zona de processo) utiliza-se um valor de referência inferior ao que foi obtido experimentalmente ( $< 300 \text{ mV}$ ), com o objectivo de garantir o tratamento de todo o tipo de efluentes crómicos que possam surgir. A variação da concentração de crómio e a possível presença de compostos orgânicos ou gorduras, podem influenciar a velocidade de remoção de Cr(VI), o tempo de reacção e o volume de bissulfito de sódio na redução eficaz de Cr(VI), e por conseguinte induzir numa variação do valor de ORP ao longo do tratamento.

O pH da mistura reacacional tem um forte efeito na velocidade de redução de Cr(VI) pelo bissulfito de sódio. Uma redução rápida e completa de Cr(VI) é favorecida pela aplicação de baixos valores de pH ( $\text{pH} < 2,5$ ).

O aumento da velocidade de reacção com a diminuição do valor de pH é atribuída ao  $\text{HCrO}_4^-$  que é reduzido com maior facilidade em relação ao  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Para valores de  $\text{pH} > 6$  é necessário um grande excesso de agente redutor para se obter uma redução eficaz de Cr(VI). Além disso, o tempo de reacção é bastante superior.

Acredita-se que a redução de crómio hexavalente segue uma cinética de uma pseudo - primeira ordem. Contudo, tendo em conta as condições impostas ao nível laboratorial conclui-se que a reacção de redução de Cr(VI) segue uma cinética de ordem  $n=0,35$ .

A velocidade de redução de Cr(VI) aumenta com a concentração de bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ).

Um aumento da temperatura da reacção para valores de 17 e 30 °C, não altera a velocidade de redução de Cr(VI). Para ambas as temperaturas de operação obtiveram-se resultados muito próximos. Para esta gama de valores o factor temperatura não tem qualquer influência na reacção de redução de Cr(VI).

Contudo, para temperaturas na ordem dos 45°C verifica-se uma maior influência face à redução de Cr(VI), induzindo numa diminuição do tempo de reacção e por conseguinte maior velocidade de redução de Cr(VI).

Os valores dos coeficientes de velocidade ( $k$ ) de ordem  $n=0,35$  foram 8,36; 8,22 e 9,02  $\text{mg}^{0,65} \cdot \text{L}^{-0,65} \cdot \text{min}^{-1}$  para as temperaturas de operação de 17, 30 e 45°C respectivamente ( $\text{pH} < 2,5$ ;  $C_{\text{Cr}^{6+}} = 1004,5 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{NaHSO}_3}$  a 30 %).

De acordo com a equação de Arrhenius, a energia de activação obtida de 2,55 kJ/mol e o factor pré-exponencial de 23,7  $\text{mg}^{0,65} \cdot \text{L}^{-0,65} \cdot \text{min}^{-1}$ , foram obtidos para uma gama de temperaturas entre 290 – 318 K.

Quanto aos resultados obtidos sobre a oxidação de  $\text{CN}^-$  pelo hipoclorito de sódio conclui-se que:

A oxidação de  $\text{CN}^-$  pelo agente oxidante (hipoclorito de sódio) é bastante eficaz, apresentando uma remoção de 96,2%, num período de tempo na ordem de 15 minutos ( $\text{pH} > 11$ ;  $C_{\text{CN}^-} = 13,150 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{NaOCl}}$  a 13 %;  $C_{\text{NaOH}}$  a 30%;  $T = 18^\circ\text{C}$ ).

O valor óptimo de ORP obtido experimentalmente no final da redução de Cr(VI) foi na ordem de 130,6 mV ( $\text{pH} > 11$ ;  $C_{\text{CN}^-} = 13,150 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{NaOCl}}$  a 13 %;  $C_{\text{NaOH}}$  a 30%;  $T = 18^\circ\text{C}$ ).

Contudo, ao nível processual (zona de processo) utiliza-se um valor de referência superior ao que foi obtido experimentalmente ( $> 460 \text{ mV}$ ), com o objectivo de garantir o tratamento de todo o tipo de efluentes cianetados que possam surgir.

Não existe um valor óptimo de ORP relativo à oxidação de cianetos, pois este depende muito do tipo de efluente cianetado. A quantidade de compostos orgânicos influencia negativamente a reacção de oxidação e por conseguinte o valor de ORP.

A oxidação de cianetos a diferentes valores de pH origina à formação de diferentes produtos de reacção. Para valores de  $\text{pH} > 11$ , a reacção de oxidação de  $\text{CN}^-$  mostrou ser relativamente rápida, onde os produtos de reacção dominantes são o bicarbonato, azoto e cloreto de sódio.

A velocidade de oxidação de  $\text{CN}^-$  aumenta com o aumento da concentração de hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ), diminuindo desse modo o tempo necessário de tratamento.

Um aumento da temperatura de reacção para valores de 18, 30 e 45°C, induz a uma diminuição significativa da velocidade de oxidação de  $\text{CN}^-$ .

Os valores dos coeficientes de velocidade de pseudo - primeira ordem ( $k$ ) foram 0,227; 0,170 e 0,127  $\text{min}^{-1}$  para as temperaturas de operação de 18, 30 e 45°C respectivamente ( $\text{pH} > 11$ ;  $C_{\text{CN}^-} = 13,150 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{NaOCl}}$  a 13 %;  $C_{\text{NaOH}}$  a 30%).

De acordo com a equação de Arrhenius, a energia de activação aparente obtida de 15,1 kJ/mol e o factor pré-exponencial de  $2,26 \times 10^{+3} \text{ min}^{-1}$ , foram obtidos para uma gama de temperaturas entre 291 – 318 K.

Relativamente à determinação e optimização efectuada em Matlab da reacção de oxidação de  $\text{CN}^-$  conclui-se que a ferramenta de programação (Matlab) utilizada, mostrou ser eficaz e bastante poderosa.

O valor de  $k_{\text{optimizado}}$  obtido, apresenta um valor inferior quando comparado com o valor observado experimentalmente. Contudo, esse valor apresenta a mesma ordem de grandeza que o valor de  $k_{\text{experimental}}$ .

Da análise global referente aos dados experimentais da oxidação de cianetos ( $T=18^\circ\text{C}$ ), conclui-se que estes se ajustam perfeitamente ao modelo aplicado (cinética de pseudo 1ª ordem). Enquanto que, para valores de temperatura de operação na ordem de 45°C, verifica-se que os dados experimentais se afastam do modelo aplicado, devido à possível formação de produtos secundários que interferem na oxidação de  $\text{CN}^-$ .

Tendo em conta os resultados obtidos face ao conjunto de ensaios de Jar - Test conclui-se que, para efluentes concentrados em ferro, o coagulante TMT – 15 mostra ser mais eficaz quando comparado com  $\text{Na}_2\text{S}$ . Contudo, a remoção de ferro é garantida com o uso de TMT – 15 e  $\text{Na}_2\text{S}$  para valores de pH baixos (4 – 4,5).

A soda mostrou ser um agente neutralizante bastante eficaz, onde a sua utilização juntamente com TMT – 15 ou  $\text{Na}_2\text{S}$  favorece significativamente a precipitação de ferro, em efluentes pouco concentrados noutros metais, como o caso de níquel.

Tendo em conta efluentes concentrados em níquel, conclui-se que tanto a cal como a solução de cal/carvão garantem uma boa remoção de níquel.

O uso de  $\text{Na}_2\text{S}$  (agente neutralizante) a pH (3 – 3.2) juntamente com a cal ou cal/carvão, promove um aumento de precipitação de níquel.

Relativamente aos efluentes concentrados em ferro e níquel em solução, conclui-se que a precipitação do ferro não ocorre da mesma forma que em efluentes concentrados unicamente em ferro. De facto, a soda mostra ser eficaz na remoção de ferro, quando este é o metal predominante em solução. Já na presença de outros metais, nomeadamente o níquel, a soda não tem a mesma importância.

O TMT – 15 mostrou ser o reagente mais eficaz tendo em conta a remoção dos metais (Fe + Ni), de referir que este deve ser aplicado a baixos valores de pH (4 – 4,5) com uma dosagem na ordem de 1,5 – 2,0 ml, face às concentrações iniciais de metais presentes nas amostras.

De acordo com a análise sobre o resíduo (ataque ácido) e o eluato, efectuada à amostra de lama, conclui-se que estamos na presença de uma lama não perigosa. Através de resultados obtidos e respectiva comparação com os valores limite estipulados por lei, verifica-se que estes respeitam os valores mínimos exigidos por lei, e como tal encontram-se inseridos nas classes de aterros não perigosos.

## 4 Referencias Bibliográficas

- [1] Wang, X.L., ZZ; Tao, SR, *Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull*. Journal of environmental management, 2009. **90**(2): p. 721 - 729.
- [2] Gheju, M.L., A; Balcu, I, *Hexavalent chromium reduction with scrap iron in continuous-flow system - Part 1: Effect of feed solution pH*. Journal of hazardous materials, 2008. **153**(1 - 2): p. 655 - 662.
- [3] Buerge, I.H., SJ, *Influence of organic ligands on chromium(VI) reduction by iron(II)*. Environmental science & technology, 1998. **32**(14): p. 2092 - 2099.
- [4] Cetin, D.D., S; Donmez, G, *The treatment of textile wastewater including chromium(VI) and reactive dye by sulfate-reducing bacterial enrichment*. Journal of environmental management 2008. **88**(1): p. 76 - 82.
- [5] Xu, X.L., HB; Li, XY, *Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid in aqueous solutions*. Chemosphere, 2004. **57**(7): p. 609 - 613.
- [6] Beukes, J.P., JJ; Lachmann, G, *The reduction of hexavalent chromium by sulphite in wastewater*. WATER SA 1999. **25**(3): p. 363 - 370.
- [7] *Pretreatment of Industrial Wastes*. 1994, Virginia: Water Environment Federation.
- [8] Ruotolo, L.G., JC, *Reduction of hexavalent chromium using polyaniline films. Effect of film thickness, potential and flow velocity on the reaction rate and polymer stability*. Journal of applied electrochemistry 2003. **33**(12): p. 1217 - 1222.
- [9] Li, Y.L., GKC; Scott, JA, *The role of iron in hexavalent chromium reduction by municipal landfill leachate*. Journal of hazardous materials, 2009. **161**(2 - 3): p. 657 - 662.
- [10] Beukes, J.P., JJ; Lachmann, *The reduction of hexavalent chromium by sulphite in wastewater - An explanation of the observed reactivity pattern*. WATER SA 2000. **26**(3): p. 393 - 395.
- [11] I. Iordache, M.T.N., N. Aelenei, I. Rosca, G. Apostolescu, M. Peptanariu, *Sonochemical Enhancement of Cyanide Ion Degradation from Wastewater in the Presence of Hydrogen Peroxide*. Polish Journal of Environmental Studies. **12**(6): p. 735 - 737.
- [12] Stoyanova, M.C., S; Georgieva, M, *Aqueous phase catalytic oxidation of cyanides over iron-modified cobalt oxide system*. APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL, 2004. **274**(1 - 2): p. 133 - 138.
- [13] Canizares, P.D., M; Dominguez, JA, *Electrochemical treatment of diluted cyanide aqueous wastes*. Journal of chemical technology and biotechnology, 2005. **80**(5): p. 565 - 573.
- [14] Yngard, R.S., VK; Filip, J, *Ferrate(VI) oxidation of weak-acid dissociable cyanides*. Environmental science & technology, 2008. **42**(8): p. 3005 - 3010.
- [15] Osathaphan, K.C., B; Rachdawong, P, *Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous titanium dioxide suspensions: Effect of ethylenediaminetetraacetate* SOLAR ENERGY 2008. **82**(11): p. 1031 - 1036.
- [16] Alicilar, A.K., M; Guru, M, *The removal of cyanides from water by catalytic air oxidation in a fixed bed reactor*. Chemical engineering and processing, 2002. **41**(6): p. 525 - 529.
- [17] Kitis, M.A., A; Karakaya, E, *Destruction of cyanide by hydrogen peroxide, in tailings slurries from low bearing sulphidic gold ores*. Minerals engineering, 2005.

- 18**(3): p. 353 - 362.
- [18] Virender K. Sharma, W.R., Jeremy O. Smith, and Brandon O'Brien, *Ferrate(VI) Oxidation of Aqueous Cyanide*. Environ. Sci. Technol., 1998. **32**(17): p. 2608 – 2613.
  - [19] Winkelmann, K.S., VK; Lin, Y, *Reduction of ferrate(VI) and oxidation of cyanate in a Fe(VI)-TiO<sub>2</sub>-UV-NCO- system*. Chemosphere 2008. **72**(11): p. 1694 - 1699.
  - [20] J. S. Watson, *Separation Methods For Waste and Enviromental Applications*, Marcel Dekker, Inc, New York, 1999.
  - [21] Degrémont, *Manual Técnico Del Agua*, Degrémont Bilbao, 1979.
  - [22] J. W. Wesley Eckenfelder, *Industrial Water Pollution Control*, McGraw-Hill Book Company, Singapore, 1989.
  - [23] M. J. Hammer, *Water and Waste-Water Technology*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.
  - [24] David L. Russell, P., *Pratical Wastewater Treatment*, I. Global Environmental Operations, Editor. 2006, A John Wiley & Sons, Inc.,: New Jersey.
  - [25] van Niekerk, W.P., JJ; Lachmann., *A kinetic and mechanistic study of the chromium (VI) reduction by hydrogen peroxide in acidic aqueous solutions*. WATER SA, 2007. **33**: p. 619 - 625.
  - [26] Sharma, V.B., CR; Yngard, RA, *Iron(VI) and Iron(V) oxidation of copper(I) cyanide*. Iron(VI) and Iron(V) oxidation of copper(I) cyanide, 2005. **39**(10): p. 3849 - 3854.
  - [27] Marcos R. V. Lanza, *Cyanide Oxidation from Wastewater in a flow Electrochemical Reactor*. Industrial & Engeneering Chemistry Research, 2002. **41**(1): p. 22 - 26
  - [28] U. Bakir Ogutveren, *Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment*. 1998.
  - [29] *The Canning Handbook*. 23 ed. 1982, W. Canning PLC: New Jersey. 1024

## **Anexos**

### **Anexo 1 – Procedimentos experimentais**

#### **A.1.1 – Redução de Cr(VI) a Cr(III).**

##### **A.1.1.1 – Preparação de uma solução de efluente de crómio a 50% bem como a determinação da concentração inicial de Cr(VI) presente na mesma.**

- 1) Retirou-se da zona de processo (depósito contendo efluente de crómio) cerca de 2 litros de efluente e diluiu-se com o mesmo volume de água (2 litros), obtendo-se desta forma uma solução de efluente crómicos a 50%.
- 2) Retirou-se 1 ml da solução preparada anteriormente para um balão volumétrico de 250 ml e aferiu-se com água destilada.
- 3) De seguida, retirou-se desta última, 5 ml de solução e aferiu-se num balão volumétrico de 100 ml, obtendo-se deste modo um factor de diluição de 250×20.
- 4) Por fim, mediu-se a concentração inicial de Cr(VI) presente na solução por espectrofotometria de absorção.

**Nota:** A solução preparada vai servir de base para as diferentes experiências efectuadas ao longo deste trabalho que tem como objectivo o estudo da velocidade da reacção de redução de Cr(VI) a Cr(III).

##### **A.1.1.2 – Procedimento experimental relativo ao estudo da influência da dosagem de bissulfito sódio (NaHSO<sub>3</sub>) na velocidade de redução de Cr(VI) a Cr(III).**

- 1) Colocou-se cerca de 200 ml de solução de efluente de crómio (50%) preparada anteriormente sobre o agitador magnético (agitação não muito vigorosa) de modo a garantir uma agitação homogénea ao longo da reacção.

- 2) De seguida, colocou-se o eléctrodo medidor de pH e o eléctrodo de ORP e o respectivo termómetro na solução, com o objectivo de monitorizar os respectivos valores ao longo do tempo.
- 3) Após a “montagem” experimental se encontrar completa, iniciou-se a experiência.
- 4) Registou-se inicialmente o valor de pH, temperatura e de ORP da amostra.
- 5) De seguida, adicionou-se cerca de 0,125 ml de bissulfito de sódio (0,3 M) à amostra em estudo, e deixou-se estabilizar os valores de pH e ORP, procedendo-se ao seu registo.
- 6) Repetiu-se o passo 5, com adições de bissulfito idênticas, de modo a permitir uma melhor monitorização e controlo dos dados ao longo do tempo, até se atingir uma redução total de Cr(VI) na solução em estudo ou até atingir um valor de ORP na ordem de 300 mV.
- 7) Ao longo da experiência procedeu-se à extracção de várias amostras com intervalos de tempos iguais, com o objectivo de medir a evolução da concentração de Cr(VI) presente na solução.
- 8) Por fim, repetiu-se novamente os passos 4, 5,6 e 7, para diferentes dosagens de bissulfito de sódio (NaSO<sub>3</sub>), 0,15 e 0,075 M, respectivamente.

#### **A.1.1.3 – Procedimento experimental relativo ao estudo da influência da temperatura na velocidade de redução de Cr(VI) a Cr(III).**

- 1) Realizou-se exactamente o mesmo procedimento efectuado anteriormente (influência de dosagem de bissulfito de sódio na velocidade de redução de Cr(VI) a Cr(III)).
- 2) Contudo, no passo 8 em vez de utilizarmos diferentes dosagens de bissulfito de sódio, utilizou-se diferentes temperaturas (17, 30 e 45°C).

#### **A.1.1.4 – Medição da concentração de Cr(VI) ao longo da reacção de redução do efluente crómico.**

- 1) Após as amostras retiradas, procedeu-se às respectivas diluições, de modo a possibilitar a leitura das concentrações no espectrofotómetro de absorção.



- 2) Retirou-se 25 ml da cada amostra diluída e efectuou-se testes rápidos de modo a detectar a presença de Cr(VI), deixando-se repousar durante 5 minutos. O teste consiste basicamente em introduzir uma quantidade específica de reagente indicador (difenilcarbazida).
- 3) De seguida, procedeu-se à leitura da concentração de Cr(VI) existente em cada amostra, por espectrofotometria de absorção.

**Nota:** Deve-se normalmente adicionar pequenas quantidades de bissulfito de sódio, uma vez que a amostra de crómio é muito sensível à sua adição, causando uma redução muito rápida de Cr(VI)

A adição de pequenas quantidades de bissulfito de sódio facilita o acompanhamento da leitura dos valores de ORP bem como da redução de Cr(VI).

Por sua vez, o ácido sulfúrico apenas é adicionado com um único objectivo de manter o pH da solução inferior a 2,5. Por vezes nem chega a ser necessário adicionar ácido sulfúrico à solução.

### **A.1.2 – Oxidação de cianetos ( $\text{CN}^-$ ).**

#### **A.1.2.1 – Preparação de uma solução de efluente de cianeto bem como a determinação da concentração inicial de $\text{CN}^-$ , presente na mesma.**

- 5) Retirou-se da zona de processo (depósito contendo efluente de cianetado) cerca de 5 litros de efluente contaminado com cianetos.
- 6) De seguida, retirou-se uma amostra de 100 ml de solução e procedeu-se à sua digestão com auxílio de um destilador automático.
- 7) Após efectuada a digestão e por conseguinte separação de todos os complexos existentes na solução, procedeu-se à análise da concentração inicial de  $\text{CN}^-$  através de um eléctrodo selectivo de cianetos.

**Nota:** Não foi necessário proceder a qualquer diluição da amostra inicial, uma vez que este apresentava valores de concentração relativamente baixos (pouco carregado) na ordem de 13,150 mg/L de  $\text{CN}^-$ .

#### **A.1.2.2 – Procedimento experimental relativo ao estudo da influência da dosagem de hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) na velocidade de oxidação de $\text{CN}^-$ .**

- 9) Colocou-se cerca de 600 ml de solução de efluente cianetado retirada anteriormente da zona de processo, sobre o agitador magnético (agitação não muito vigorosa) de modo a garantir uma agitação homogénea ao longo da reacção.
- 10) De seguida, colocou-se o eléctrodo medidor de pH e o eléctrodo de ORP e o respectivo termómetro na solução, com o objectivo de monitorizar os respectivos valores ao longo do tempo.
- 11) Após a “montagem” experimental se encontrar completa, procedeu-se ao início da experiência.
- 12) Registou-se inicialmente o valor de pH, temperatura e de ORP da amostra.
- 13) Seguidamente, adicionou-se cerca de 0,50 ml de hipoclorito de sódio (0,13 M) e aproximadamente 2,00 ml de soda cáustica (0,3 M) à amostra em estudo e deixou-se estabilizar os valores de pH e ORP, procedendo-se ao seu registo.
- 14) Repetiu-se o passo 5, com adições de hipoclorito idênticas, de modo a permitir uma melhor monitorização e controlo dos dados ao longo do tempo, até se atingir uma oxidação total de  $\text{CN}^-$  na solução em estudo ou até atingir um valor de ORP na ordem de 460 mV.

**Nota:** Inicialmente adicionou-se quantidades elevadas de soda cáustica com o objectivo de garantir as condições ideais de operação ( $\text{pH} > 11$ ). Após atingir um valor de  $\text{pH} > 11$ , a soda cáustica e o hipoclorito de sódio foram adicionados em proporções iguais.

- 15) Ao longo da experiência procedeu-se à extracção de várias amostras com intervalos de tempos iguais, com o objectivo de medir a evolução da concentração de  $\text{CN}^-$  presente na solução.

- 16) Por fim, repetiu-se novamente os passos 4, 5, 6 e 7, para diferentes dosagens de hipoclorito de sódio (NaOCl), 0,0650 e 0,0325 M, respectivamente.

#### **A.1.2.3 – Procedimento experimental relativo ao estudo da influência da temperatura na velocidade de oxidação de $\text{CN}^-$ .**

- 3) Realizou-se exactamente o mesmo procedimento efectuado anteriormente (influência de dosagem de hipoclorito de sódio na velocidade de oxidação de  $\text{CN}^-$ ).
- 4) No passo 8 utilizaram diferentes temperaturas (18, 30 e 45°C), em vez de utilizarmos diferentes dosagens de hipoclorito de sódio.

#### **A.1.2.4 – Medição da concentração de $\text{CN}^-$ ao longo da reacção de oxidação do efluente cianetado.**

- 4) Após as várias amostras retiradas (100 ml), procedeu-se às respectivas digestões por meio de destilação automática, com o objectivo de separar todos os complexos existentes em solução e por conseguinte possibilitar a leitura de  $\text{CN}^-$ .
- 5) De seguida, procedeu-se às respectivas leituras de  $\text{CN}^-$ , por potenciometria, com o auxílio de um eléctrodo selectivo de cianetos.

### **A.1.3 – Caracterização e classificação de lamas.**

#### **A.1.3.1 – Ataque ácido efectuado à amostra de lama.**

- 1) Pesa-se 1 – 2 g de lama para estudo (1,8947 g), para um copo de 250 ml.
- 2) Adiciona-se 10 ml de  $\text{HNO}_3$  (1:1). Tapa-se com um vidro de relógio, de modo a permitir que haja refluxo, evitando deste modo a sua evaporação.
- 3) Aquece-se a amostra a 95°C e refluxa-se durante 10 – 15 minutos sem ferver.
- 4) Após o seu arrefecimento, adiciona-se 5 ml de  $\text{HNO}_3$  a 65% ( $\rho=1.40$ ), coloca-se novamente o vidro de relógio e refluxa-se durante  $\approx 30$  minutos.

- 5) Procede-se à repetição do último passo até garantir uma oxidação completa.
- 6) Deixa-se evaporar a solução a 5 ml sem fervura.
- 7) Após o seu arrefecimento, adiciona-se 2 ml de água (lavando o copo) e 3 ml de  $H_2O_2$  a 30%. Tapa-se com o vidro de relógio e aquece-se para iniciar a reacção.
- 8) Aquece-se até iniciar a efervescência na solução e de seguida arrefece-se o copo.
- 9) Procede-se à continua adição de  $H_2O_2$  a 30% em volumes de 1 ml com aquecimento até atingir uma efervescência mínima, ou até que o aspecto geral da amostra não mude de cor (esverdeada), não adicionando mais que um total de 10 ml de  $H_2O_2$ .
- 10) O resíduo de partículas sólidas que permanecem após a digestão deve ser removido por filtração a vácuo, com o auxílio de papel de filtro whatman nº41.
- 11) Após a remoção das partículas sólidas, procede-se à preparação da solução “mãe” necessária para a análise da lama.
- 12) Coloca-se o volume de filtrante num balão volumétrico de 200 ml, de seguida afere-se com água destilada.
- 13) Obtém-se deste modo a solução necessária para a caracterização da lama em estudo, bem com a sua concentração mássica.

#### **A.1.3.2 – Análise sobre o eluato.**

Os eluatos são rigorosamente preparados sobre a amostra. A redução de partículas só é efectuada para partículas maiores que 10-15 mm. Os eluatos preparam-se por contacto com uma grande quantidade de amostra correspondente a cerca de 100 mg de amostra seca, com 1000 ml de água destilada, correspondente a uma razão sólidos / líquidos 1/10, durante um período de 24 horas. Tudo isto à temperatura de laboratório, com uma velocidade de agitação de uma rotação por minuto, por meio de um agitador orbital, de modo a evitar qualquer redução da granulometria da amostra. Após 24 horas de contacto, a amostra é filtrada por papel de filtro e repetem-se novamente os contactos com mais 1000 ml de água, usando as mesmas condições.

## Anexo 2 – Observações experimentais

### A.2.1 – Redução de Cr(VI) a Cr(III).

#### A.2.1.1 – Estudo da influência da dosagem de bissulfito sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) na velocidade de redução de Cr(VI) a Cr(III).

De acordo com o método experimental efectuado, foi possível observar o comportamento dos seguintes valores relativos à quantidade de bissulfito e ácido sulfúrico utilizado, bem como os valores de ORP e pH, ao longo do tempo de reacção. Através de uma análise prévia (tabela A.2.1), observa-se que a adição de bissulfito sódio aumenta o pH (aumento pouco significativo) e por seguinte, provoca uma diminuição do valor de ORP.

Tendo em conta o ácido sulfúrico, observa-se que não foi utilizado qualquer quantidade deste, isto acontece porque, a função do ácido sulfúrico na reacção de redução de Cr(VI) é única e exclusivamente a de manter o pH inferior a 2,5. Como ao longo da experiência o pH não ultrapassou esse valor ( $\text{pH} < 2,5$ ), não houve necessidade de proceder à sua correcção.

**Tabela A.2.1:** Registo dos valores de volume de ácido sulfúrico a 1M ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e bissulfito de sódio a 0,3 M ( $\text{NaHSO}_3$ ) adicionados à reacção, bem como os valores de ORP e pH, em função do tempo de reacção para uma temperatura de 17°C.

Bissulfito de sódio 0,3 M ( $\text{NaHSO}_3$ )					
Tempo (min)	Tempo (s)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (ml)	$\text{NaHSO}_3$ (ml)	ORP (mV)	pH
0	0	0	0.000	611.6	1.31
2	120	0	0.250	609.3	1.38
4	240	0	0.375	601.4	1.40
6	360	0	0.500	596.5	1.45
8	480	0	0.625	591.0	1.50
10	600	0	0.750	582.6	1.53
12	720	0	0.875	568.8	1.58
14	840	0	1.000	543.2	1.60
16	960	0	1.125	393.8	1.65
18	1080	0	1.250	374.4	1.63

**Tabela A.2.2:** Registo dos valores de volume de ácido sulfúrico a 1M ( $H_2SO_4$ ) e bissulfito de sódio a 0,15 M ( $NaHSO_3$ ) adicionados à reacção, bem como os valores de ORP e pH, em função do tempo de reacção para uma temperatura de 17°C.

Bissulfito de sódio 0,15 M ( $NaHSO_3$ )					
Tempo (min)	Tempo (s)	$H_2SO_4$ (ml)	$NaHSO_3$ (ml)	ORP (mV)	pH
0	0	0	0.000	665.1	1.26
3	180	0	0.250	663.5	1.28
6	360	0	0.375	662.9	1.31
8	480	0	0.500	662.6	1.32
10	600	0	0.625	662.4	1.33
12	720	0	0.750	659.4	1.35
15	900	0	0.875	657.1	1.36
18	1080	0	1.000	655.3	1.38
21	1260	0	1.125	653.1	1.39
24	1440	0	1.250	652.3	1.41
27	1620	0	1.375	646.1	1.43
30	1800	0	1.500	641.9	1.45
33	1980	0	1.625	636.2	1.46
36	2160	0	1.750	634.4	1.48
39	2340	0	1.875	621.9	1.50
42	2520	0	2.000	606.1	1.52
45	2700	0	2.125	406.5	1.54

**Tabela A.2.3:** Registo dos valores de volume de ácido sulfúrico a 1M ( $H_2SO_4$ ) e bissulfito de sódio a 0,075 M ( $NaHSO_3$ ) adicionados à reacção, bem como os valores de ORP e pH, em função do tempo de reacção para uma temperatura de 17°C.

Bissulfito de sódio 0,075 M ( $NaHSO_3$ )					
Tempo (min)	Tempo (s)	$H_2SO_4$ (ml)	$NaHSO_3$ (ml)	ORP (mV)	pH
0	0	0	0.000	663.2	1.31
3	180	0	0.250	662.4	1.33
6	360	0	0.375	661.9	1.34
9	540	0	0.500	660.9	1.36
12	720	0	0.625	660.7	1.36
15	900	0	0.750	660.3	1.37
18	1080	0	0.875	659.7	1.38
21	1260	0	1.000	659.1	1.39
24	1440	0	1.125	658.9	1.41
27	1620	0	1.250	655.3	1.41
30	1800	0	1.375	654.5	1.42
33	1980	0	1.500	651.8	1.44
36	2160	0	1.625	649.3	1.45
39	2340	0	1.750	647.8	1.46
42	2520	0	1.875	644.8	1.48
45	2700	0	2.000	642.2	1.49
48	2880	0	2.125	640.2	1.51
51	3060	0	2.250	637.9	1.52
54	3240	0	2.375	634.5	1.53

57	3420	0	2.500	632.9	1.54
59	3540	0	2.625	625.4	1.56
62	3720	0	2.750	620.5	1.59
65	3900	0	2.875	609.7	1.60
68	4080	0	3.000	600.8	1.61
71	4260	0	3.125	564.7	1.62
74	4440	0	3.250	369.0	1.63

### A.2.1.2 – Estudo da influência da temperatura na velocidade de redução de Cr(VI) a Cr(III).

**Tabela A.2.4:** Registo dos valores de volume de ácido sulfúrico a 1M ( $H_2SO_4$ ) e bissulfito de sódio a 0,3 M ( $NaHSO_3$ ), ORP e pH, em função do tempo de reacção, para uma temperatura de 17°C.

Temperatura 17°C					
Tempo (min)	Tempo (s)	$H_2SO_4$ (ml)	$NaHSO_3$ (ml)	ORP (mV)	pH
0	0	0	0.000	611.6	1.31
2	120	0	0.250	609.3	1.38
4	240	0	0.375	601.4	1.40
6	360	0	0.500	596.5	1.45
8	480	0	0.625	591.0	1.50
10	600	0	0.750	582.6	1.53
12	720	0	0.875	568.8	1.58
14	840	0	1.000	543.2	1.60
16	960	0	1.125	393.8	1.65
18	1080	0	1.250	374.4	1.63

**Tabela A.2.5:** Registo dos valores de volume de ácido sulfúrico a 1M ( $H_2SO_4$ ) e bissulfito de sódio a 0,3 M ( $NaHSO_3$ ), ORP e pH, em função do tempo de reacção, para uma temperatura de 30°C.

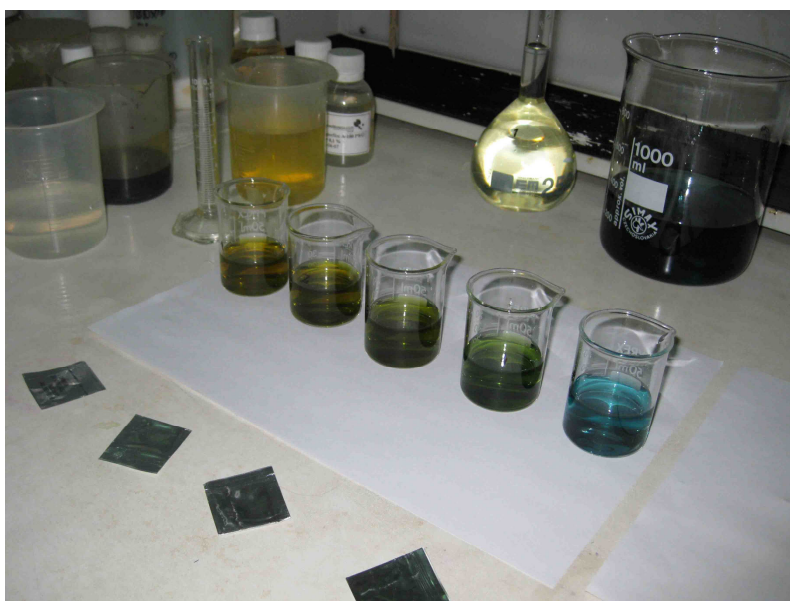
Temperatura 30°C					
Tempo (min)	Tempo (s)	$H_2SO_4$ (ml)	$NaHSO_3$ (ml)	ORP (mV)	pH
0	0	0	0.000	664.5	1.28
2	120	0	0.250	644.5	1.32
4	240	0	0.375	643.8	1.33
6	360	0	0.500	638.3	1.36
8	480	0	0.625	635.5	1.40
10	600	0	0.750	621.8	1.44
12	720	0	0.875	613.5	1.47
15	900	0	1.000	577.1	1.51
17	1020	0	1.125	405.3	1.54
19	1140	0	1.250	377.5	1.57

**Tabela A.2.6:** Registo dos valores de volume de ácido sulfúrico a 1M ( $H_2SO_4$ ) e bissulfito de sódio a 0,3 M ( $NaHSO_3$ ), ORP e pH, em função do tempo de reacção, para uma temperatura de 45°C.

Temperatura 45°C					
Tempo (min)	Tempo (s)	$H_2SO_4$ (ml)	$NaHSO_3$ (ml)	ORP (mV)	pH
0	0	0	0.000	630.5	1.31
2	120	0	0.250	626.3	1.35
4	240	0	0.375	619.4	1.38
6	360	0	0.500	618.2	1.41
8	480	0	0.625	610.1	1.45
10	600	0	0.750	602.2	1.48
12	720	0	0.875	584.6	1.52
14	840	0	1.000	544.6	1.58

No trabalho experimental referente à redução do Cr(VI) a Cr(III) retirou-se várias amostras ao longo do tempo, com o objectivo de estudar a variação de concentração de Cr(VI) e por conseguinte obter um estudo sobre a cinética da mesma.

Através da figura A.2.1 podemos observar um conjunto de amostras retiradas, onde se verifica (visualmente) uma alteração da cor ao longo das 5 amostras. Através de uma simples análise verifica-se que à medida que a concentração de Cr(VI) vai diminuindo, esta deixa de apresentar uma cor “ em tons de amarelo carregado” e começa a apresentar uma cor em tons de verde cada vez mais escuro. Quando a concentração de Cr(VI) atinge valores próximos de zero (<0,05 mg/L), esta apresenta uma cor azulada. Característica que permite à priori, afirmar que a reacção de redução de Cr(VI) a Cr(III) se encontram completa.



**Figura A.2.1:** Conjunto de amostras retiradas ao longo da experiência relativa à remoção de  $Cr^{6+}$ .



De modo a confirmar a presença ou não de crómio Cr(VI) nas respectivas amostras, realizou-se primeiramente um teste rápido quanto à sua existência, através da adição de um indicador específico (difenilcarbazida) que forma um complexo corado na presença de crómio(VI).

Através da análise da (figura A.2.2), verifica-se que o teste efectuado para as quatro primeiras amostras deu positivo (existência de Cr(VI)), apresentando uma solução com uma cor rosada (característica da presença de Cr(VI)). Quanto à amostra número cinco, observa-se que não houve qualquer alteração da cor após a adição do indicador, podendo desta forma confirmar-se a ausência de Cr(VI) nessa solução(valor < 0,05 mg/L).



**Figura A.2.2:** Observação do respectivo conjunto de 5 amostras, após a realização do teste rápido para detectar a presença de  $\text{Cr}^{6+}$ .

## **A.2.2 – Oxidação de Cianetos ( $\text{CN}^-$ ).**

### **A.2.2.1 – Estudo da influência da dosagem de hipoclorito sódio ( $\text{NaOCl}$ ) na velocidade de oxidação de $\text{CN}^-$ .**

De acordo com o método experimental efectuado, foi possível observar o comportamento dos valores relativos à quantidade de hipoclorito de sódio e soda cáustica utilizados, bem como os valores de ORP e pH ao longo do tempo de reacção.

Através de uma análise prévia (tabela A.2.7), observa-se que a adição de hipoclorito encontra-se relacionada com o aumento do valor de ORP, enquanto que a adição de soda cáustica está directamente relacionada com o aumento de pH.

De referir que inicialmente foi necessário adicionar quantidades elevadas de soda caustica (NaOH) quando comparado com o hipoclorito de sódio (NaOCl). Isto deve-se essencialmente ao facto de ser necessário garantir as condições óptimas de operação (pH > 11). Evitando desta forma a formação de sais de cianeto de sódio (NaCN) e ácido cianúrico. A adição de soda caustica além de ser fundamental para garantir o meio alcalino é também necessária para que a reacção ocorra, uma vez que está directamente relacionada com a formação de cianatos devido ao seu grupo hidróxido (OH).

**Tabela A.2.7:** Registo dos valores de volume de soda cáustica a 0,3 M (NaOH) e hipoclorito de sódio a 0,13 M (NaOCl) adicionados à reacção, bem como os valores de ORP e pH, em função do tempo de reacção para uma temperatura de 18°C.

Hipoclorito de sódio 0,13 M (NaOCl)					
Tempo (min)	Tempo (s)	NaOCl (ml)	NaOH (ml)	ORP (mV)	pH
0	0	0.00	0.00	-101.7	5.94
3	180	0.50	2.00	-282.4	6.93
6	360	1.00	6.00	-622.3	11.44
9	540	1.50	6.50	-589.9	11.61
12	720	2.00	7.00	-309.8	11.72
15	900	2.50	7.50	130.6	11.89

**Tabela A.2.8:** Registo dos valores de volume de soda cáustica a 0,3 M (NaOH) e hipoclorito de sódio a 0,0650 M (NaOCl) adicionados à reacção, bem como os valores de ORP e pH, em função do tempo de reacção para uma temperatura de 18°C.

Hipoclorito de sódio 0,0650 M (NaOCl)					
Tempo (min)	Tempo (s)	NaOCl (ml)	NaOH (ml)	ORP (mV)	pH
0	0	0.00	0.00	-54.5	5.94
3	180	0.50	2.00	-393.4	7.28
6	360	1.00	5.50	-670.6	11.30
9	540	1.50	6.00	-644.6	11.58
12	720	2.00	6.50	-627.5	11.73
15	900	2.50	7.00	-622.1	11.83
18	1080	3.00	7.50	-614.4	11.93
21	1260	3.50	8.00	-594.7	11.99
24	1440	4.00	8.50	-579.3	12.05
27	1620	4.50	9.00	60.7	12.12

**Tabela A.2.9:** Registo dos valores de volume de soda cáustica a 0,3 M (*NaOH*) e hipoclorito de sódio a 0,0325 M (*NaOCl*) adicionados à reacção, bem como os valores de ORP e pH, em função do tempo de reacção para uma temperatura de 18°C.

Hipoclorito de sódio 0,0325 M ( <i>NaOCl</i> )					
Tempo ( <i>min</i> )	Tempo ( <i>s</i> )	<i>NaOCl</i> ( <i>ml</i> )	<i>NaOH</i> ( <i>ml</i> )	ORP ( <i>mV</i> )	pH
0	0	0.00	0.00	-99.6	5.86
3	180	0.50	2.00	-347.3	7.21
6	360	1.00	5.50	-673.9	11.08
9	540	1.50	6.00	-697.2	>11
12	720	2.00	6.50	-704.5	>11
15	900	2.50	7.00	-709.2	>11
18	1080	3.00	7.50	-684.2	>11
21	1260	3.50	8.00	-678.2	>11
24	1440	4.00	8.50	-679.8	>11
27	1620	4.50	9.00	-659.9	>11
30	1800	5.00	9.50	-652.4	>11
33	1980	5.50	10.00	-620.9	>11
36	2160	6.00	10.50	-601.4	>11
39	2340	6.50	11.00	-505.5	>11
42	2520	7.00	11.50	-124.3	>11
45	2700	7.50	12.00	50.4	>11
48	2880	8.00	12.50	130.2	>11

*Nota:* É de referir que para esta experiência, o valor de pH da solução foi medido com o auxílio de papel indicador.

#### A.2.2.2 – Estudo da influência da temperatura na velocidade de oxidação de $\text{CN}^-$ .

**Tabela A.2.10:** Registo dos valores de volume de soda cáustica a 0,3M (*NaOH*) e hipoclorito de sódio a 0,13M (*NaOCl*), bem como os valores de ORP e pH em função do tempo de reacção, para uma temperatura de 18°C.

Temperatura 18°C					
Tempo ( <i>min</i> )	Tempo ( <i>s</i> )	<i>NaOCl</i> ( <i>ml</i> )	<i>NaOH</i> ( <i>ml</i> )	ORP ( <i>mV</i> )	pH
0	0	0.00	0.00	-101.7	5.94
3	180	0.50	2.00	-282.4	6.93
6	360	1.00	6.00	-622.3	11.44
9	540	1.50	6.50	-589.9	11.61
12	720	2.00	7.00	-309.8	11.72
15	900	2.50	7.50	130.6	11.89

Através de uma análise prévia (tabelas A.2.10 a A.2.12), observa-se os valores relativos à quantidade de hipoclorito de sódio e de soda cáustica, bem com os valores de ORP e pH ao longo do tempo de reacção, para as diferentes temperaturas de operação (18, 30 e 45°C).

**Tabela A.2.11:** Registo dos valores de volume de soda cáustica a 0,3M (*NaOH*) e hipoclorito de sódio a 0,13M (*NaOCl*), bem como os valores de ORP e pH em função do tempo de reacção, para uma temperatura de 30°C.

Temperatura 30°C					
Tempo (min)	Tempo (s)	NaOCl (ml)	NaOH (ml)	ORP (mV)	pH
0	0	0.00	0.00	-150.1	5.91
3	180	0.50	2.00	-283.0	6.82
6	360	1.00	6.00	-480.5	11.17
9	540	1.50	6.50	-209.8	11.29
12	720	2.00	7.00	-160.1	11.40
15	900	2.50	7.50	140.3	11.55

**Tabela A.2.12:** Registo dos valores de volume de soda cáustica a 0,3M (*NaOH*) e hipoclorito de sódio a 0,13M (*NaOCl*), bem como os valores de ORP e pH em função do tempo de reacção, para uma temperatura de 45°C.

Temperatura 45°C					
Tempo (min)	Tempo (s)	NaOCl (ml)	NaOH (ml)	ORP (mV)	pH
0	0	0.00	0.00	-153.6	5.71
3	180	0.50	2.00	-281.4	6.48
6	360	1.00	7.50	-663.2	11.04
9	540	1.50	8.00	-378.6	11.04
12	720	2.00	8.50	-291.2	11.01
15	900	2.50	9.00	139.8	11.03

### A.2.3 – Ensaios de Jar-Test.

**Tabela A.2.13:** Dados relativos às condições experimentais (iniciais e finais), bem como a dosagem e sequência de reagentes utilizados tendo em conta o 1º conjunto de ensaios de Jar – Test referentes ao efluente crítico em ferro (Fe).

	1º Jar-Test – efluente concentrado em ferro (Fe)							
Amostra	1		2		3		4	
V <sub>inicial</sub> amostra (ml)	400		400		400		400	
pH <sub>inicial</sub> (mistura)	0,88		0,88		0,88		0,88	
pH <sub>descida</sub>	-		-		-		-	
Mistura rápida (rpm)	120		120		120		120	
Floculação (rpm)	80-90		80-90		80-90		80-90	
Reagentes	Volume (ml)	pH	Volume (ml)	pH	Volume (ml)	pH	Volume (ml)	pH
Cal	√		√		√		√	
Na <sub>2</sub> S a 1%	8,5	(4 – 4,5)	-		-		8,5	4,0
Polielectrólito a 0,6 M	8,0		8,0		8,0		8,0	
Soda a 30%	-		-		√	Até 4,5	√	Até 4,0
TMT-15	-		7,0	(4 – 4,5)	7,0	(4 – 4,5)	-	
pH <sub>precipitação</sub>	9,45		9,45		9,45		9,45	
V <sub>final</sub> amostra (ml)	550		520		530		520	
Tempo <sub>sedimentação</sub> (min)	120		120		120		120	
Volume lamas (ml)	430		420		440		400	

**Tabela A.2.14:** Dados relativos às condições experimentais (iniciais e finais), bem como a dosagem e sequência de reagentes utilizados tendo em conta o 2º conjunto de ensaios de Jar – Test referentes ao efluente crítico em ferro (Fe).

	2º Jar-Test – efluente concentrado em ferro (Fe)							
Amostra	1		2		3		4	
V <sub>inicial</sub> amostra (ml)	350		350		350		350	
pH <sub>inicial</sub> (mistura)	0,61		0,61		1,36		1,36	
pH <sub>descida</sub>	-		-		-		-	
Mistura rápida (rpm)	120		120		120		120	
Floculação (rpm)	80-90		80-90		80-90		80-90	
Reagentes	Vol. (ml)	pH	Vol. (ml)	pH	Vol. (ml)	pH	Vol. (ml))	pH
Cal	√		√		√		√	
Na <sub>2</sub> S a 1%	8,5	9,0	8,5	6,0	-		-	
Polielectrólito a 0,6 M	7,0 – 7,5		7,0 – 7,5		7,0 – 7,5		7,0 – 7,5	
TMT-15	-		-		7,0	(8,5 – 9)	7,0	(4,5 – 5)
pH <sub>precipitação</sub>	9,45		9,45		9,45		9,45	
V <sub>final</sub> amostra (ml)	500		500		500		500	
Tempo <sub>sedimentação</sub> (min)	120		120		120		120	
Volume lamas (ml)	350		380		460		490	

**Tabela A.2.15:** Dados relativos às condições experimentais (iniciais e finais), bem como a dosagem e sequência de reagentes utilizados tendo em conta o 1º conjunto de ensaios de Jar – Test referentes ao efluente crítico em níquel (Ni).

1º Jar-Test – efluente concentrado em níquel (Ni)						
Amostra	1		2		3	
V <sub>inicial</sub> amostra (ml)	350		350		350	
pH <sub>inicial</sub> (mistura)	0,70		0,70		0,70	
pH <sub>descida</sub>	-		-		-	
Mistura rápida (rpm)	120		120		120	
Floculação (rpm)	80-90		80-90		80-90	
Reagentes	Volume (ml)	pH	Volume (ml)	pH	Volume (ml)	pH
Cal	-		√		√	
Cal/carvão	√		-		-	
Polieletrólito a 0,6 M	10,0		10,0		10,0	
Soda a 30%	-		√	Até pH 6,0	-	
pH <sub>precipitação</sub>	9,46		9,41		9,42	
V <sub>final</sub> amostra (ml)	390		410		390	
Tempo <sub>sedimentação</sub> (min)	-		-		-	
Volume lamas (ml)	100		180		150	

**Tabela A.2.16:** Dados relativos às condições experimentais (iniciais e finais), bem como a dosagem e sequência de reagentes utilizados tendo em conta o 2º conjunto de ensaios de Jar – Test referentes ao efluente crítico em níquel (Ni).

2º Jar-Test – efluente concentrado em níquel (Ni)						
Amostra	1		2		3	
V <sub>inicial</sub> amostra (ml)	400		400		400	
pH <sub>inicial</sub> (mistura)	0,51		0,51		0,51	
pH <sub>descida</sub>	-		-		-	
Mistura rápida (rpm)	120		120		120	
Floculação (rpm)	80-90		80-90		80-90	
Reagentes	Vol. (ml)	pH	Vol. (ml)	pH	Vol. (ml)	pH
Cal	√		√		-	
Cal/carvão	-		-		√	
Na <sub>2</sub> S a 1%	10,0	(3 – 3,2)	10,0	(3 – 3,2)	10,0	(3 – 3,2)
Polieletrólito a 0,6 M	8,0		8,0		8,0	
PAC	-		0,4	6,0	-	
pH <sub>precipitação</sub>	9,43		9,38		9,36	
V <sub>final</sub> amostra (ml)	500		458		573	
Tempo <sub>sedimentação</sub> (min)	30		30		30	
Volume lamas (ml)	340		300		390	

**Tabela A.2.17:** Dados relativos às condições experimentais (iniciais e finais), bem como a dosagem e sequência de reagentes utilizados tendo em conta o 1º conjunto de ensaios de Jar – Test referentes ao efluente crítico em ferro (Fe) e níquel (Ni).

1º Jar-Test – efluente concentrado em ferro (Fe) e níquel (Ni)				
Amostra	1		2	
V <sub>inicial</sub> amostra (ml)	500		500	
pH <sub>inicial</sub> (mistura)	0,37		0,37	
pH <sub>descida</sub>	-		-	
Mistura rápida (rpm)	120		120	
Floculação (rpm)	80-90		80-90	
Reagentes	Volume (ml)	pH	Volume (ml)	pH
Cal	√		√	
Polieletrólito a 0,6 M	8,0		8,0	
Soda a 30%	√	Até pH 4,5	-	
TMT-15	5,0	(4,5 - 5,0)	5,0	(4,5 - 5,0)
pH <sub>precipitação</sub>	9,45		9,45	
V <sub>final</sub> amostra (ml)	600		600	
Tempo <sub>sedimentação</sub> (min)	24 h		24 h	
Volume lamas (ml)	420		500	

**Tabela A.2.18:** Dados relativos às condições experimentais (iniciais e finais), bem como a dosagem e sequência de reagentes utilizados tendo em conta o 2º conjunto de ensaios de Jar – Test referentes ao efluente crítico em ferro (Fe) e níquel (Ni).

2º Jar-Test – efluente concentrado em ferro (Fe) e níquel (Ni)								
Amostra	1		2		3		4	
V <sub>inicial</sub> amostra (ml)	500		500		500		500	
pH <sub>inicial</sub> (mistura)	0,59		0,59		0,59		0,59	
pH <sub>descida</sub>	-		-		-		-	
Mistura rápida (rpm)	120		120		120		120	
Floculação (rpm)	80-90		80-90		80-90		80-90	
Reagentes	Vol. (ml)	pH	Vol. (ml)	pH	Vol. (ml)	pH	Vol. (ml)	pH
Cal	√		√		√		√	
Polieletrólito a 0,6 M	8,0 – 9,0		8,0 – 9,0		8,0 – 9,0		8,0 – 9,0	
Soda a 30%	-		-		-		√	Até 6,0
TMT-15	2,0	6,5	2,0	4,5	1,0	4,5	-	
pH <sub>precipitação</sub>	9,45		9,35		9,35		9,45	
V <sub>final</sub> amostra (ml)	540		560		560		580	
Tempo <sub>sedimentação</sub> (min)	60		60		60		60	
Volume lamas (ml)	210		290		280		430	





## Anexo 3 – Tratamento de Resultados

### A.3.1 – Redução de Cr(VI) a Cr(III).

#### A.3.1.1 – Estudo da influência da dosagem de bissulfito sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) na velocidade de redução de Cr(VI) a Cr(III).

Para determinar a concentração de Cr(VI) presente em cada solução, é necessário proceder à sua diluição de modo a possibilitar a leitura no espectrofotómetro de absorção. Visto que este apenas efectua um varrimento de comprimento de onda de 456 nm.

Após a realização das respectivas diluições e leitura dos valores referentes à concentração de Cr(VI), procedeu-se ao seu registo (tabelas A.3.1 a A.3.3).

**Tabela A.3.1:** Registo dos valores da concentração de  $\text{Cr}^{6+}$  ao longo do tempo, para uma concentração de bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) a 0,3 M à temperatura de 17°C.

Bissulfito de sódio 0,3 M		
Amostra	Tempo (min)	$C_{\text{Cr}^{6+}}$ mg/L
inicial	0	1004.5
1	4	603.0
2	8	347.3
3	10	236.6
4	12	128.7
5	16	0.619
6	18	0.05

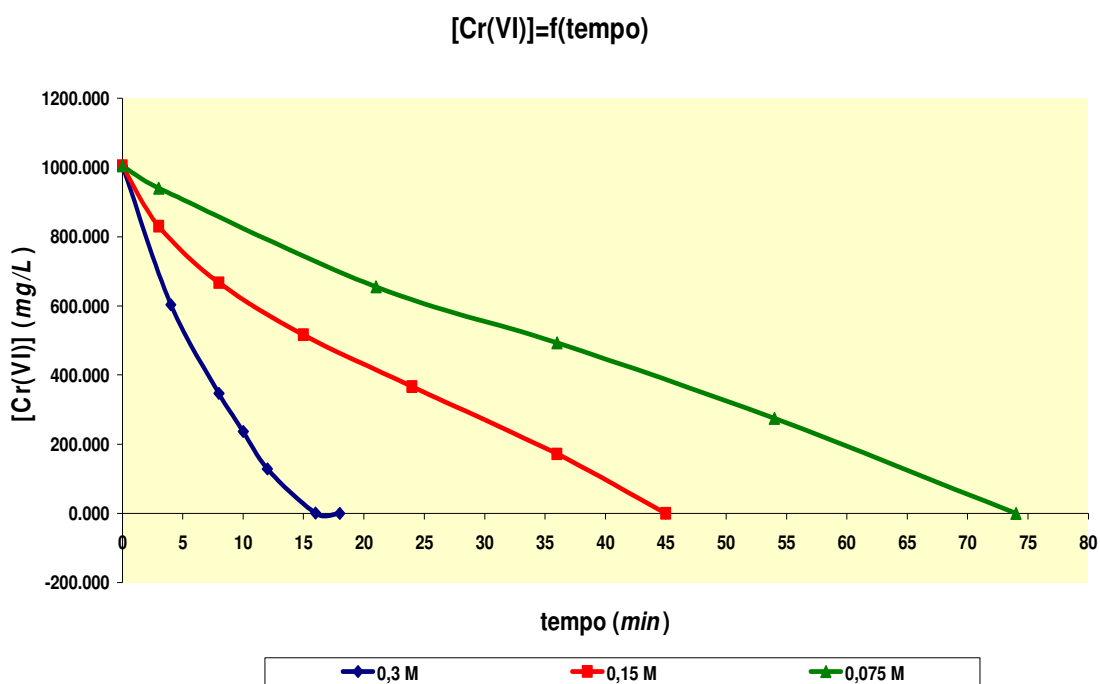
**Tabela A.3.2:** Registo dos valores da concentração de  $\text{Cr}^{6+}$  ao longo do tempo, para uma concentração de bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) a 0,15 M à temperatura de 17°C.

Bissulfito de sódio 0,15 M		
Amostra	Tempo (min)	$C_{\text{Cr}^{6+}}$ mg/L
inicial	0	1004.5
1	3	830.3
2	8	666.8
3	15	516.4
4	24	366.9
5	36	171.5
6	45	<0.05

**Tabela A.3.3:** Registo dos valores da concentração de  $\text{Cr}^{6+}$  ao longo do tempo, para uma concentração de bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) a 0,075 M à temperatura de 17°C.

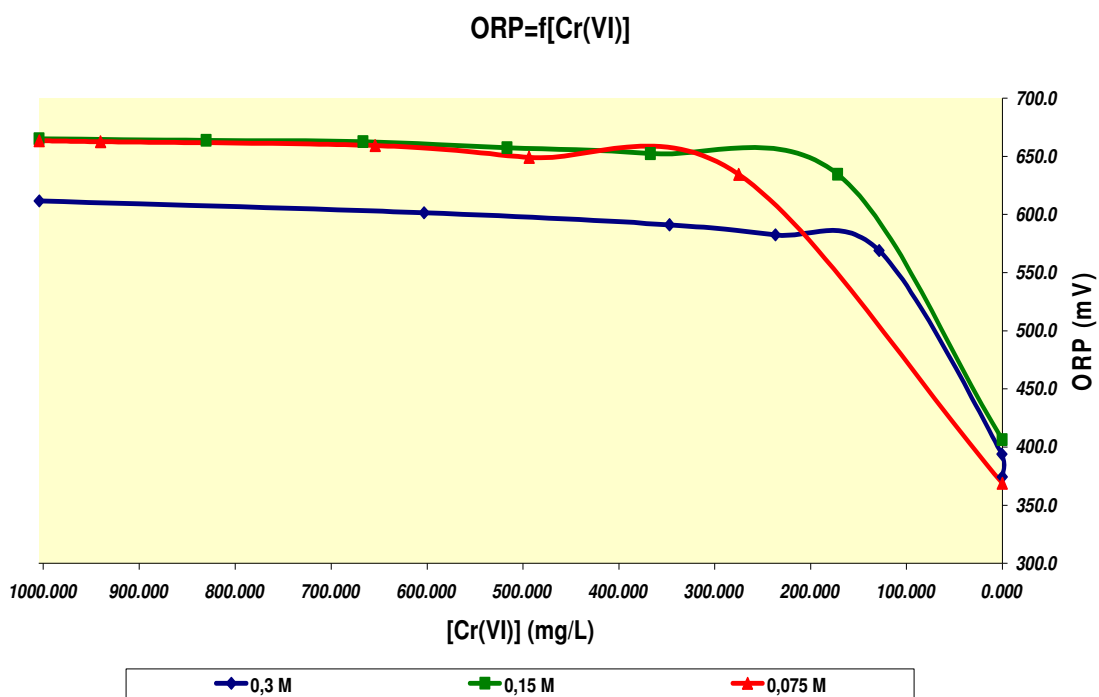
Bissulfito de sódio 0,075 M		
Amostra	Tempo (min)	$C_{\text{Cr}^{6+}}$ mg/L
inicial	0	1004.5
1	3	940.5
2	21	654.3
3	36	493.4
4	54	274.8
5	74	<0.05

Os valores da concentração de Cr(VI) registados ao longo das amostras retiradas foram representados graficamente em função do tempo de reacção. Possibilitando desta forma, a sua análise tendo em conta as diferentes dosagens de  $\text{NaHSO}_3$  aplicadas.

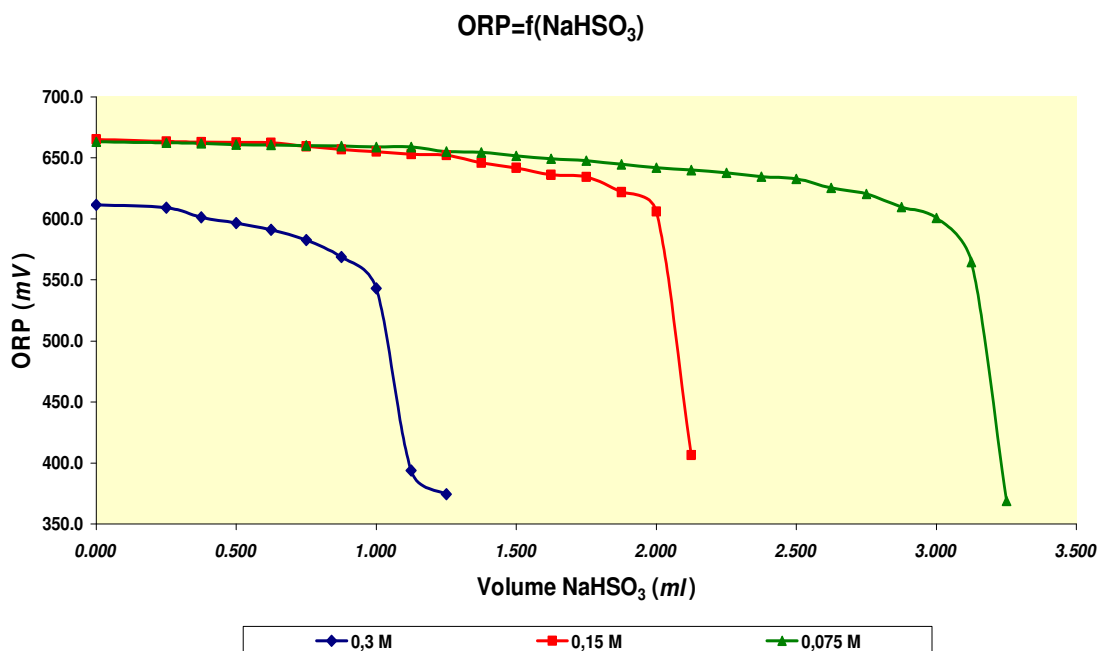


**Figura A.3.1:** Remoção de Cr(VI) na presença do agente redutor bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) em função do tempo, tendo em conta a diferentes dosagens de  $\text{NaHSO}_3$  empregues (0,3; 0,15 e 0,075 M).

Tendo ainda em conta os valores da concentração de Cr(VI) registados ao longo das amostras retiradas para as diferentes dosagens de bissulfito de sódio, observa-se através das seguintes figuras, a relação entre a redução de  $\text{Cr}^{6+}$  com os valores de ORP e a quantidade de bissulfito de sódio utilizado ao longo da reacção.

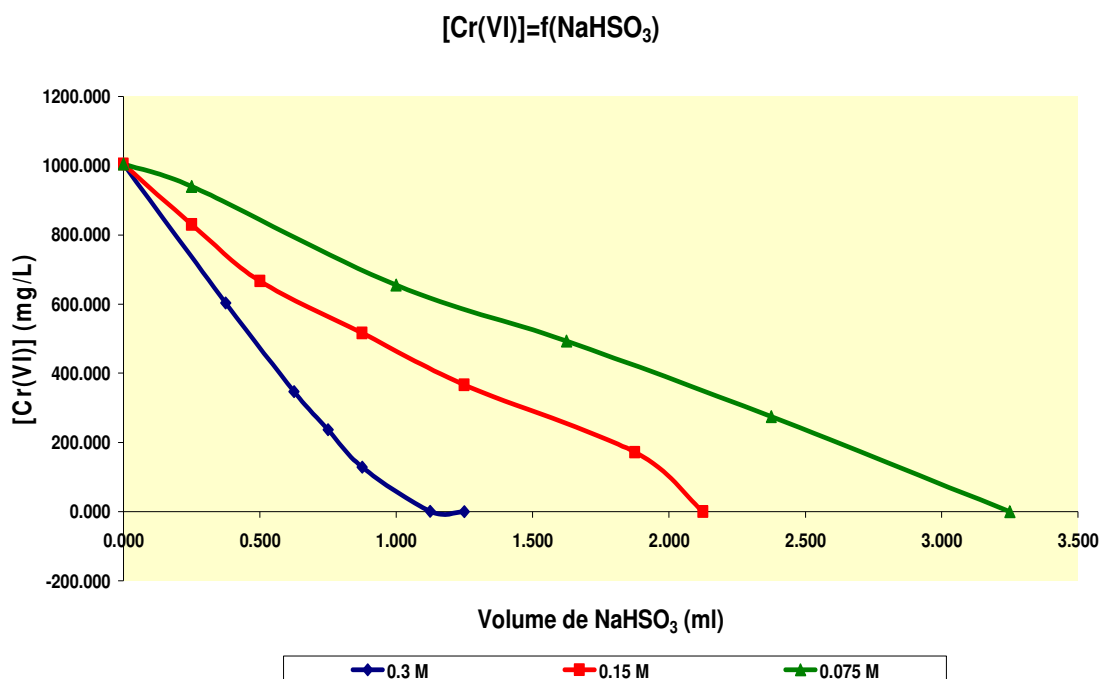


**Figura A.3.2:** Valores de potencial de oxidação – redução (ORP), em função da concentração de Cr(VI) obtida ao longo do tempo, tendo em conta as diferentes dosagens de NaHSO<sub>3</sub> usadas (0,3; 0,15 e 0,075 M).



**Figura A.3.3:** Valores relativos ao potencial de oxidação - redução (ORP) em função do volume de bissulfito consumido, para diferentes dosagens de NaHSO<sub>3</sub> (0,3; 0,15 e 0,075 M).

(pH <2,5;  $C_{Cr^{6+}} = 1004,5$  mg/L; T=17°C; agitação não muito vigorosa.)



**Figura A.3.4:** Valores da concentração de Cr(VI) obtidos ao longo do tempo, em função do volume de bissulfito consumido, para diferentes dosagens de NaHSO<sub>3</sub> (0,3; 0,15 e 0,075 M).

(pH < 2,5;  $C_{Cr^{6+}} = 1004,5$  mg/L; T=17°C; agitação não muito vigorosa.)

Da análise da figura A.3.4, observa-se que quanto maior a concentração de bissulfito de sódio aplicada, mais rápida será a reacção de redução de Cr(VI) e menor será o volume de bissulfito de sódio necessário para garantir uma remoção completa. Estimou-se a concentração de NaHSO<sub>3</sub> em excesso face à concentração de Cr(VI), necessária para garantir uma remoção eficaz e rápida, tendo em conta as três dosagens aplicadas.

$$[NaHSO_3] (0,3 M) = 10,35 \times [Cr(VI)]_{inicial} \quad (A.3. 1)$$

$$[NaHSO_3] (0,15 M) = 5,17 \times [Cr(VI)]_{inicial} \quad (A.3. 2)$$

$$[NaHSO_3] (0,075 M) = 2,59 \times [Cr(VI)]_{inicial} \quad (A.3. 3)$$

### A.3.1.2 – Estudo da influência da temperatura na velocidade de redução de Cr(VI) a Cr(III).

Após a realização das respectivas diluições e leitura dos valores referentes à concentração de Cr(VI), procedeu-se ao seu registo (tabelas A.3.4 a A.3.6).

**Tabela A.3.4:** Registo dos valores da concentração de  $\text{Cr}^{6+}$  ao longo do tempo, para uma temperatura de 17°C.

Temperatura 17°C		
Amostra	Tempo (min)	$C_{\text{Cr}^{6+}}$ mg/L
inicial	0	1004.5
1	4	603.0
2	8	347.3
3	10	236.6
4	12	128.7
5	16	0.619
6	18	<0.05

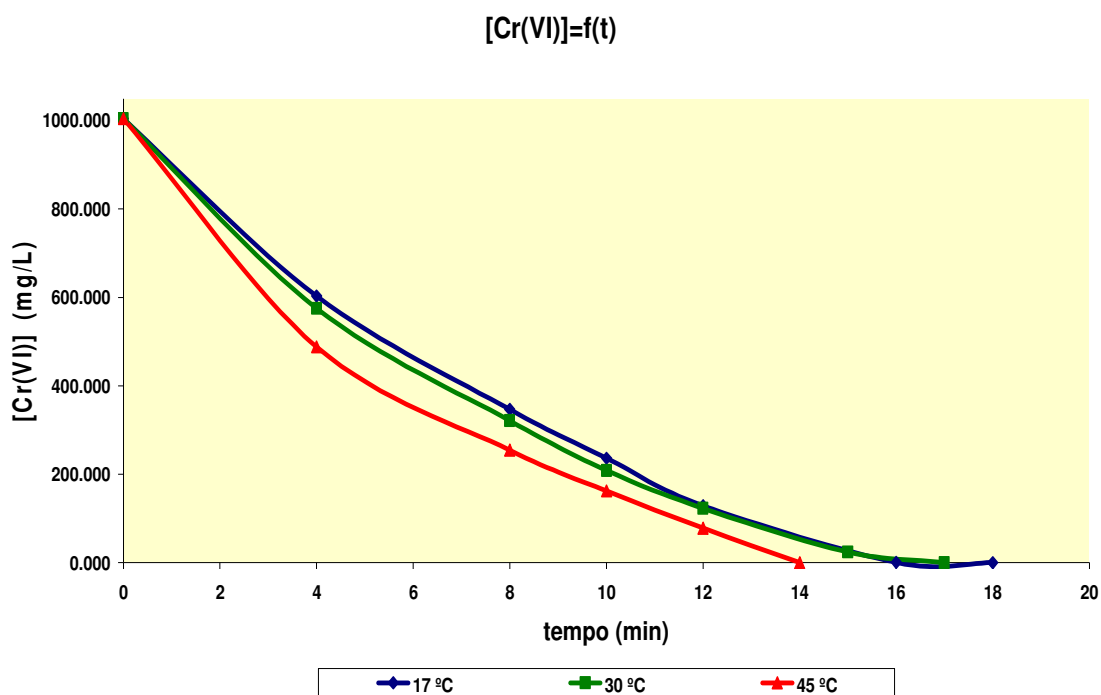
**Tabela A.3.5:** Registo dos valores da concentração de  $\text{Cr}^{6+}$  ao longo do tempo, para uma temperatura de 30°C.

Temperatura 30°C		
Amostra	Tempo (min)	$C_{\text{Cr}^{6+}}$ mg/L
inicial	0	1004.5
1	4	575.5
2	8	321.3
3	10	208.5
4	12	123.4
5	15	24.3
6	17	<0.05
7	19	<0.05

**Tabela A.3.6:** Registo dos valores da concentração de  $\text{Cr}^{6+}$  ao longo do tempo, para uma temperatura de 45°C.

Temperatura 45°C		
Amostra	Tempo (min)	$C_{\text{Cr}^{6+}}$ mg/L
inicial	0	1004.5
1	4	488.5
2	8	254.5
3	10	162.3
4	12	78.63
5	14	<0.050

Os valores da concentração de Cr(VI) registados ao longo das amostras retiradas, foram representados graficamente em função do tempo de reacção. Possibilitando desta forma, a sua análise tendo em conta as diferentes temperaturas aplicadas.

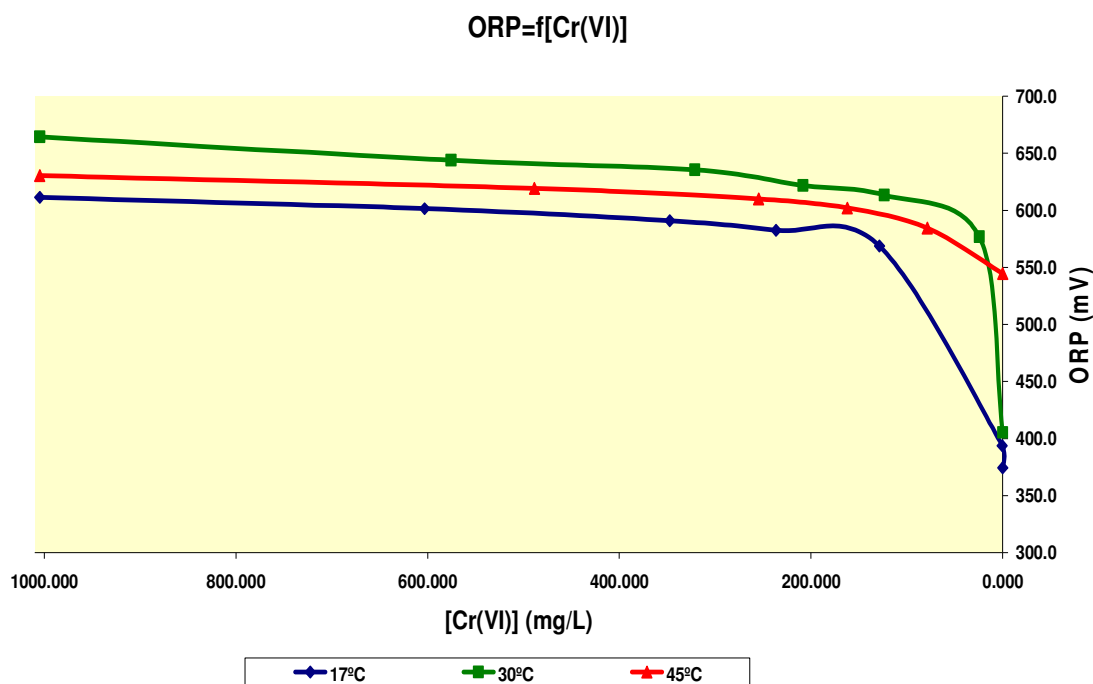


**Figura A.3.5:** Remoção de Cr(VI) na presença do agente redutor bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) em função do tempo à temperatura de 17, 30 e 45°C.

(pH < 2,5;  $C_{\text{Cr}^{6+}} = 1004,5 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{NaHSO}_3} = 0.3 \text{ M}$ ; agitação não muito vigorosa)

Da análise da figura A.3.5 observa-se que o tempo de reacção para cada uma das temperaturas aplicadas é bastante rápido. Verifica-se que quanto maior a temperatura de operação menor é o tempo de reacção e por conseguinte mais rápida será a remoção de Cr(VI). Contudo, é importante referir que esse aumento não é muito significativo tendo em conta a gama de temperaturas utilizadas. Para tal, necessário efectuar um estudo de viabilidade quanto à aplicação de temperaturas superiores na zona de processo.

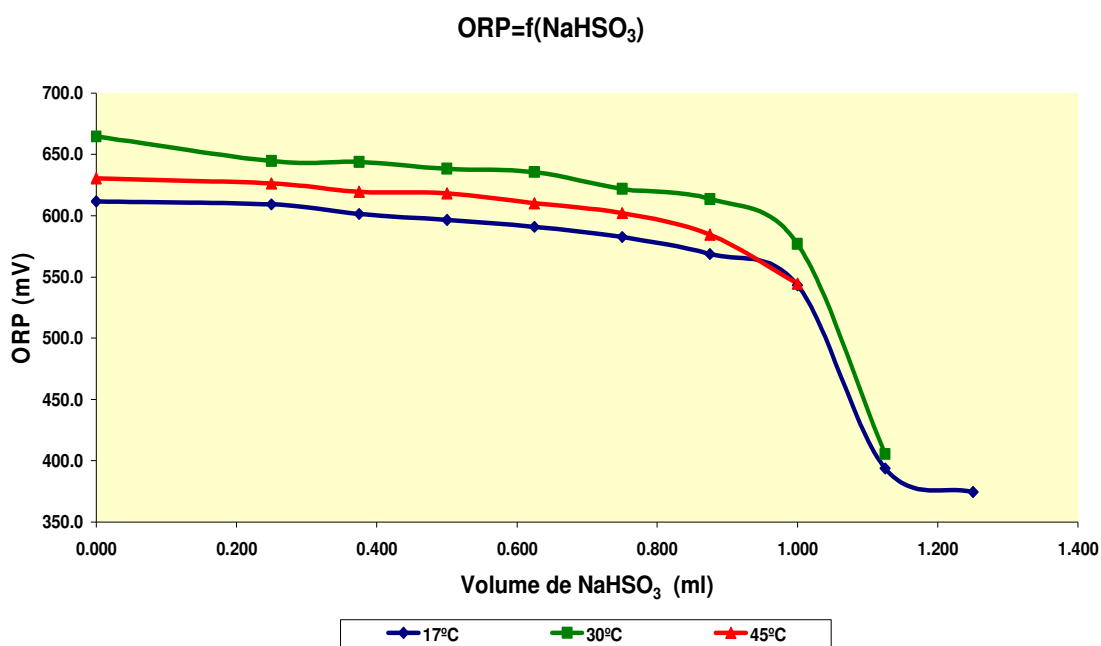
Tendo em conta os valores da concentração de Cr(VI) registados ao longo das amostras retiradas para as diferentes temperaturas de operação aplicadas, pode-se observar através das seguintes figuras, a relação entre a redução de Cr(VI) com os valores de ORP e quantidade de bissulfito de sódio utilizada ao longo do tempo de reacção.



**Figura A.3.6:** Valores de potencial de oxidação – redução (ORP), em função da concentração de  $\text{Cr}^{6+}$  obtida ao longo do tempo, tendo em conta as diferentes temperaturas aplicadas (17, 30 e 45°C).

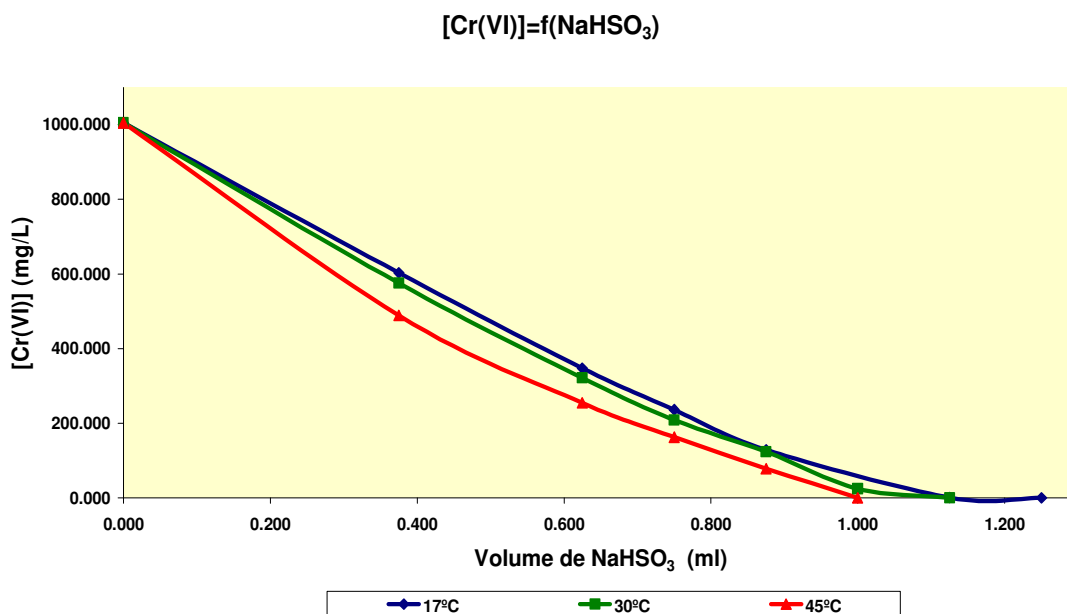
(pH < 2,5;  $C_{\text{Cr}^{6+}} = 1004,500 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{NaHSO}_3} = 0.3 \text{ M}$ ; agitação não muito vigorosa.)

Da análise da figura A.3.6 observa-se que quanto maior for a temperatura de operação maior será o valor final de ORP correspondente à remoção de Cr(VI). O aumento de temperatura provoca uma diminuição do tempo de reacção fazendo com que o valor de ORP não necessite atingir valores próximos de 300 mV de modo a garantir uma remoção de Cr(VI) completa e eficaz.



**Figura A.3.7:** Valores relativos ao potencial de oxidação - redução (ORP) em função do volume de bissulfito consumido, para diferentes temperaturas de operação (17, 30 e 45°C).

(pH <2,5;  $C_{Cr^{6+}} = 1004,5$  mg/L;  $C_{NaHSO_3} = 0.3$  M; agitação não muito vigorosa.)



**Figura A.3.8:** Valores da concentração de Cr<sup>6+</sup> obtidos ao longo do tempo, em função do volume de bissulfito consumido, para diferentes temperaturas de operação (17, 30 e 45°C).

(pH <2,5;  $C_{Cr^{6+}} = 1004,5$  mg/L;  $C_{NaHSO_3} = 0.3$  M; agitação não muito vigorosa.)

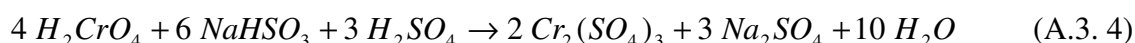


Da análise da figura A.3.8 verifica-se que quanto maior a temperatura, mais rápida será a reacção de redução de Cr(VI) e menor será o volume de bissulfito de sódio necessário para garantir uma remoção eficaz.

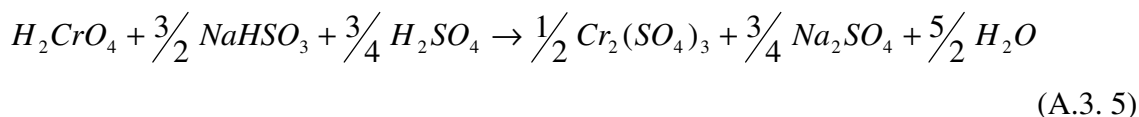
### A.3.1.3 – Determinação da constante cinética e da velocidade de reacção, relativo à redução de Cr (VI) a Cr(III).

Para a determinação da constante cinética observada foi necessário efectuar um balanço de massa ao reactor. No nosso caso estamos na presença de um reactor batch que opera em regime descontínuo.

A redução de crómio (VI) a crómio (III), é traduzida pela seguinte equação.



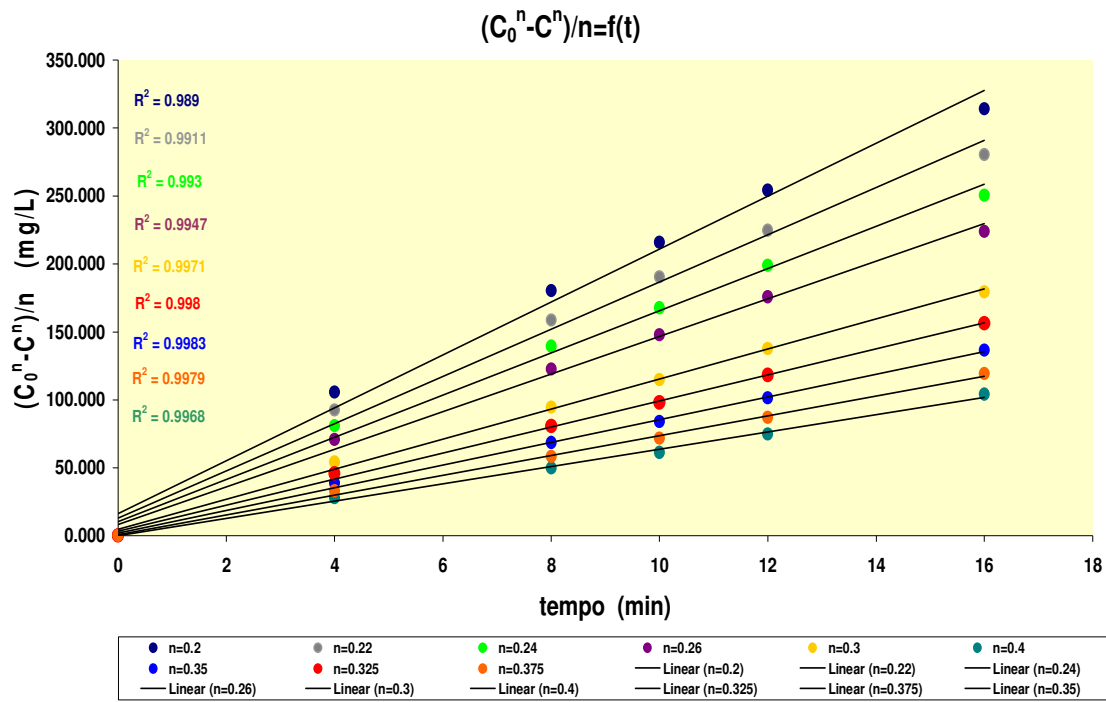
Dividindo pelo número de moles referente ao  $Cr^{6+}$  e surge na forma de cromato  $H_2CrO_4$ , obtemos:



Sabe-se que na presença de excesso de bissulfito de sódio ( $NaHSO_3$ ) e de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a reacção pode ser considerada irreversível e de 1ª ordem aparente.

Contudo, tendo em conta as condições experimentais aplicadas (controlo de adição de bissulfito de sódio ao longo da reacção) verifica-se que a cinética de primeira ordem não se adapta aos resultados obtidos experimentalmente.

De modo a encontrar um modelo que se ajustasse aos resultados experimentais, procedeu-se à variação da ordem de reacção tendo em conta a concentração de Cr(VI). Através de um método por tentativas verificou-se que a ordem para a qual se obteve melhor correlação foi de “ $n=0,35$ ”, obtendo-se um valor de correlação na ordem de 0,9983.



**Figura A.3.9:** Valores referentes à correlação obtida, tendo em conta a ordem de reacção aplicada.

(pH < 2,5;  $C_{Cr^{6+}} = 1004,5$  mg/L;  $C_{NaHSO_3}$  a 0,13 M; T=17°C).

A equação de velocidade toma assim, a seguinte forma:

$$r = k \times C_{Cr^{6+}}^{0,35} \quad (A.3. 6)$$

Sabendo que:

$$\frac{dC_{Cr^{6+}}}{dt} = -k \times C_{Cr^{6+}}^{0,35} \quad (A.3. 7)$$

Desenvolvendo o integral, obtemos a seguinte relação:

$$\int_{C_{Cr^{6+}}^0}^{C_{Cr^{6+}}^t} \frac{dC_{Cr^{6+}}}{C_{Cr^{6+}}^{0,35}} = -k \times \int_0^t dt \Leftrightarrow \frac{[C_{Cr^{6+}}^t]^{0,65} - [C_{Cr^{6+}}^0]^{0,65}}{0,65} = -k \times t \quad (A.3. 8)$$

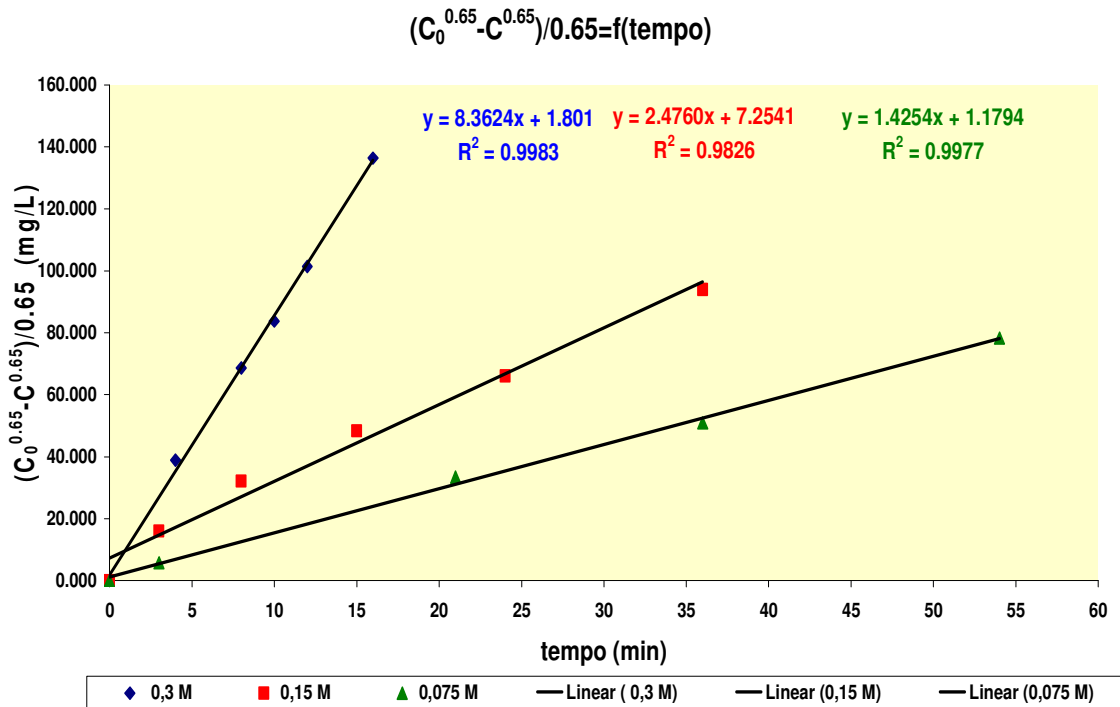
Linearizando a equação anterior e considerando que:

$$y = \frac{[Cr_0^{6+}]^{0,65} - [Cr^{6+}]^{0,65}}{0,65} \quad (A.3. 9)$$

$$m = k$$

$$x = t$$

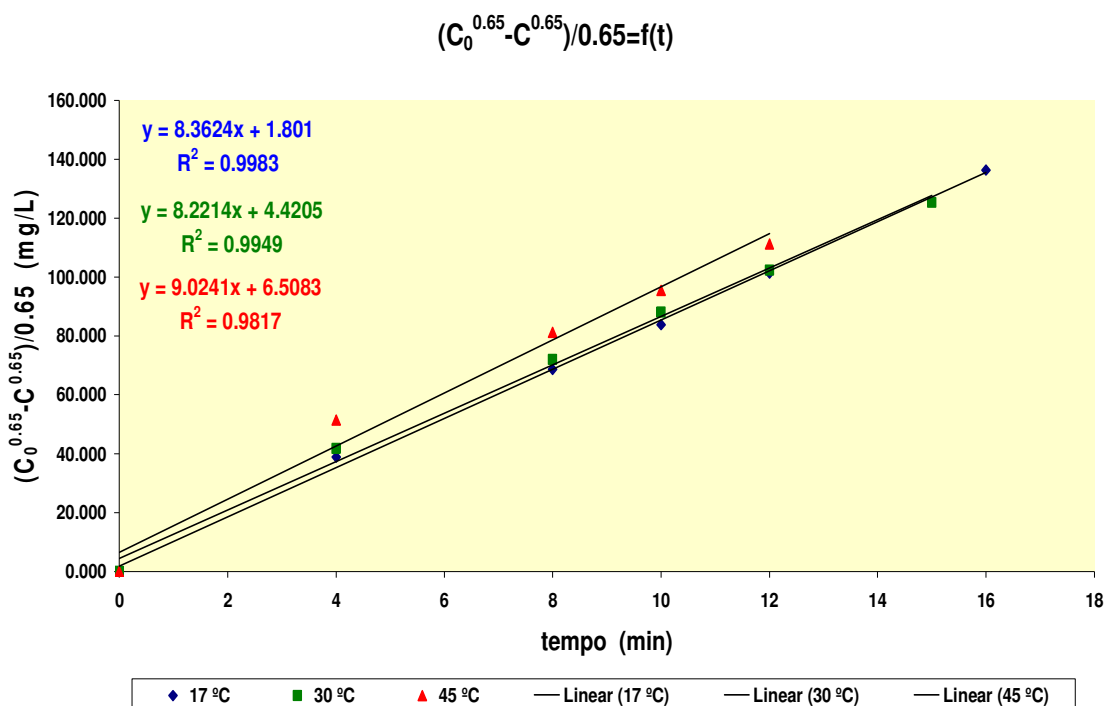
Tendo em conta a linearização da equação A.3.9, procede-se à sua representação gráfica, (figura A.3.10).



**Figura A.3.10:** Influência das diferentes dosagens de bissulfito de sódio (NaHSO<sub>3</sub>) na velocidade de redução de Cr<sup>6+</sup> em função do tempo de reacção.

(pH < 2,5;  $C_{Cr^{6+}} = 1004,5$  mg/L;  $C_{NaHSO_3}$  (0,3; 0,15 e 0,075 M); T=17°C; agitação não muito vigorosa.)

Através da análise da figura A.3.10 pode-se verificar a influência do bissulfito de sódio na velocidade de remoção de Cr(VI), bem como o valor da constante de velocidade obtida para as diferentes concentrações de NaHSO<sub>3</sub> utilizadas. Os valores de constante de velocidade observados ( $k$ ) foram de 8,36; 2,48 e 1,43  $mg^{0,65}.L^{-0,65}.min^{-1}$  para dosagens de NaHSO<sub>3</sub> de 0,3; 0,15 e 0,075 M, respectivamente.



**Figura A.3.11:** Influência das diferentes temperaturas aplicadas, na velocidade de redução de  $Cr^{6+}$  em função do tempo de reacção.

(pH < 2,5;  $C_{Cr^{6+}} = 1004,5$  mg/L;  $C_{NaHSO_3}$  (0,3 M); T=17, 30 e 45°C; agitação não muito vigorosa.)

Através da análise da figura A.3.11 pode-se verificar a influência da temperatura na velocidade de remoção de Cr(VI), bem como o valor da constante de velocidade obtida para as diferentes temperaturas aplicadas. Os valores de constante de velocidade observados ( $k$ ) foram de 8,36; 8,22 e 9,02  $mg^{0.65} \cdot L^{-0.65} \cdot min^{-1}$  para as temperaturas de 17, 30 e 45°C respectivamente.

Sabendo que,

$$r_{A_0} = -k \times C_A^{0.35} \text{ e } r = -r_{A_0} \quad (A.3. 10)$$

Onde:

$$r_{H_2CrO_{4_0}} \rightarrow r_{A_0}$$

$$C_{H_2CrO_{4_0}} \rightarrow C_A$$

Obtemos desta forma, o valor correspondente à velocidade de reacção global no instante inicial, para as diferentes dosagens de  $NaHSO_3$  e temperaturas aplicadas. Para

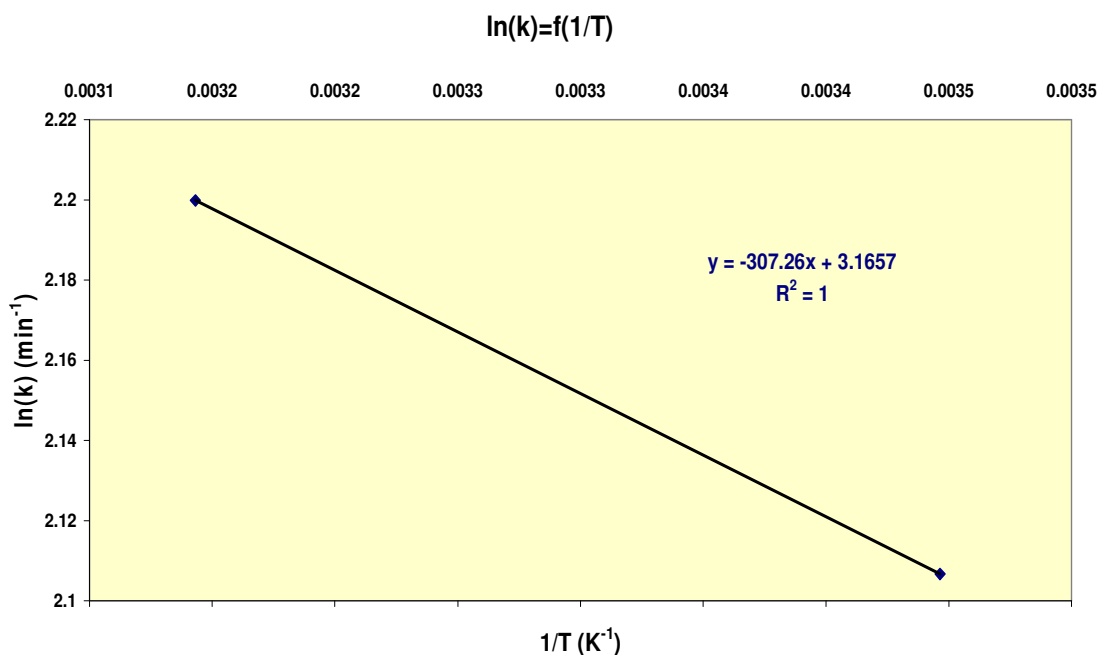
dosagens de  $\text{NaHSO}_3$  de 0,3; 0,15 e 0,075 M, obtivemos valores de velocidade de reacção global de 94,0; 27,8 e 16,0 ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ), respectivamente. Para as temperaturas de 17, 30 e 45°C obtivemos os seguintes valores de velocidade de reacção global de 94,0; 92,4 e  $1,01 \times 10^{+2}$  ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ), respectivamente.

Os valores de  $k$  calculados às várias temperaturas foram correlacionados pela equação A.3.11 e demonstradas na figura A.3.12, que deu origem a uma energia de activação estimada de 2,55 kJ/mol e um factor pré-exponencial de  $23,7 \text{ mg}^{0,65}.\text{L}^{-0,65}.\text{min}^{-1}$ .

**Nota:** Dado a proximidade dos valores de  $k$  referentes à temperatura de 17 e 30°C, apenas se correlacionou os valores de  $k$  para as temperaturas de 17 e 45°C.

$$\ln(k) = \ln(A) + \left( \frac{-Ea}{RT} \right) \quad (\text{A.3. 11})$$

$$\ln k = 3,1657 + \left( \frac{-307,26}{T} \right) \quad (\text{A.3. 12})$$



**Figura A.3.12:** Correlação relativa às constantes de velocidades de reacção observadas ( $k$ ) com as temperaturas de reacção.

Onde:

- $k$  é a constante de velocidade ( $mg^{0,65}.L^{-0,65}.min^{-1}$ ).
- $A$  é o factor pré-exponencial ( $mg^{0,65}.L^{-0,65}.min^{-1}$ ) ou factor de frequência. Sendo considerado uma medida da acessibilidade da zona reactiva ao reagente.
- $E_a$  é a energia de activação de Arrhenius ( $kJ/mol$ ). Energia mínima necessária para que ocorra a reacção.
- $R$  é a constante dos gases ( $8,314 J/mol.K$ )
- $T$  é a temperatura absoluta ( $K$ )

Através da linearização da equação (A.3.12):

$$E_a = -m \times R = 2554,560 J / mol$$

$$E_a = 2,55 kJ / mol$$

$$A = \exp(b) = 23,7 mg^{0,65}.L^{-0,65}.min^{-1}$$

### A.3.2 – Oxidação de Cianetos ( $CN^-$ ).

#### A.3.2.1 – Estudo da influência da dosagem de hipoclorito de sódio ( $NaOCl$ ) na velocidade de redução de oxidação de cianetos.

De modo a determinar a concentração de  $CN^-$  ao longo do tempo, foi necessário retirar um conjunto de três amostras ao longo da reacção. Cada uma dessas amostras foi submetida a uma digestão (destilador) com o objectivo de separar todos os complexos presentes na solução e por conseguinte, permitir quantificar a quantidade de cianeto livre ( $CN^-$ ), por potenciometria com o auxílio do eléctrodo selectivo de cianeto. Contudo, foi necessário proceder à sua diluição para possibilitar essa mesma leitura.

Após a realização das respectivas diluições e leitura dos valores referentes à concentração de  $CN^-$ , procedeu-se ao seu registo (tabelas A.3.7 a A.3.9).

**Tabela A.3.7:** Registo dos valores da concentração de  $CN^-$  ao longo do tempo, para uma concentração de hipoclorito de sódio (NaOCl) a 0,13 M à temperatura de 18°C.

Hipoclorito de sódio 0,13 M		
Amostra	Tempo (min)	$C_{CN^-}$ mg/L
inicial	0	13.150
1	3	6.08
2	9	1.85
3	12	0.788
4	15	0.500

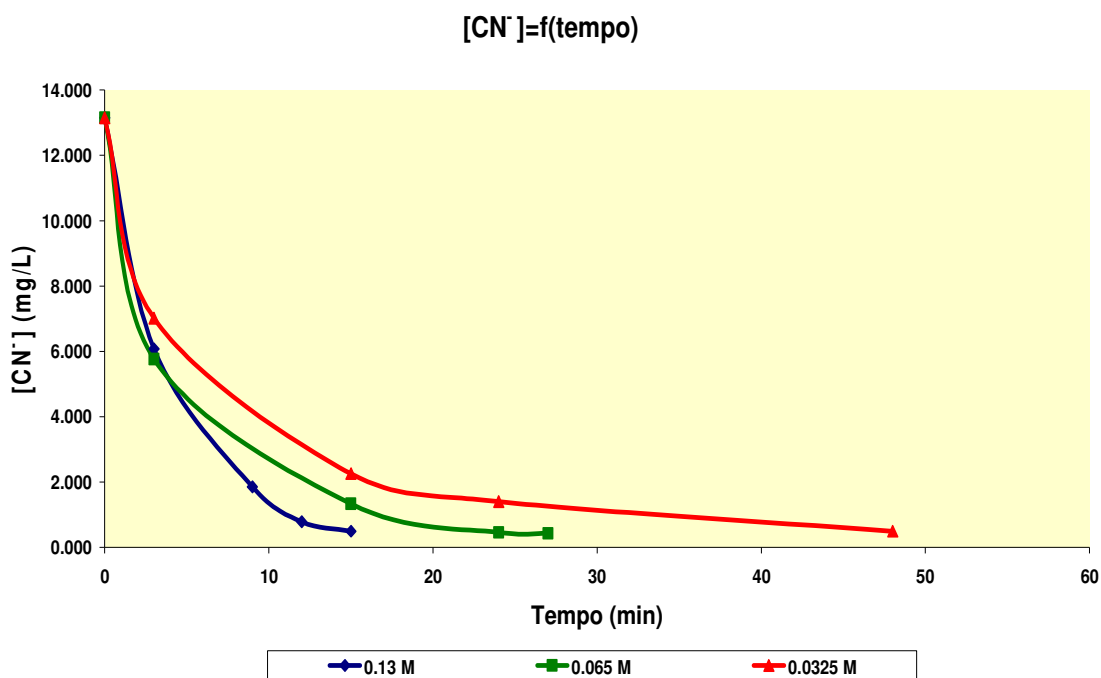
**Tabela A.3.8:** Registo dos valores da concentração de  $CN^-$  ao longo do tempo, para uma concentração de hipoclorito de sódio (NaOCl) a 0,065 M à temperatura de 18°C.

Hipoclorito de sódio 0,065 M		
Amostra	Tempo (min)	$C_{CN^-}$ mg/L
inicial	0	13.150
1	3	5.77
2	15	1.34
3	24	0.463
4	27	0.425

**Tabela A.3.9:** Registo dos valores da concentração de  $CN^-$  ao longo do tempo, para uma concentração de hipoclorito de sódio (NaOCl) a 0,0325 M à temperatura de 18°C.

Hipoclorito de sódio 0,0325 M		
Amostra	Tempo (min)	$C_{CN^-}$ mg/L
inicial	0	13.150
1	3	7.02
2	15	2.26
3	24	1.40
4	48	0.500

Os valores da concentração de  $CN^-$  registados ao longo das amostras retiradas, foram representados graficamente em função do tempo de reacção. Possibilitando desta forma, a sua análise tendo em conta as diferentes dosagens de NaOCl aplicadas.



**Figura A.3.13:** Remoção de  $CN^-$  na presença do agente oxidante hipoclorito de sódio (NaOCl) em função do tempo, tendo em conta as diferentes dosagens de NaOCl aplicadas (0,13; 0,065 e 0,0325 M).

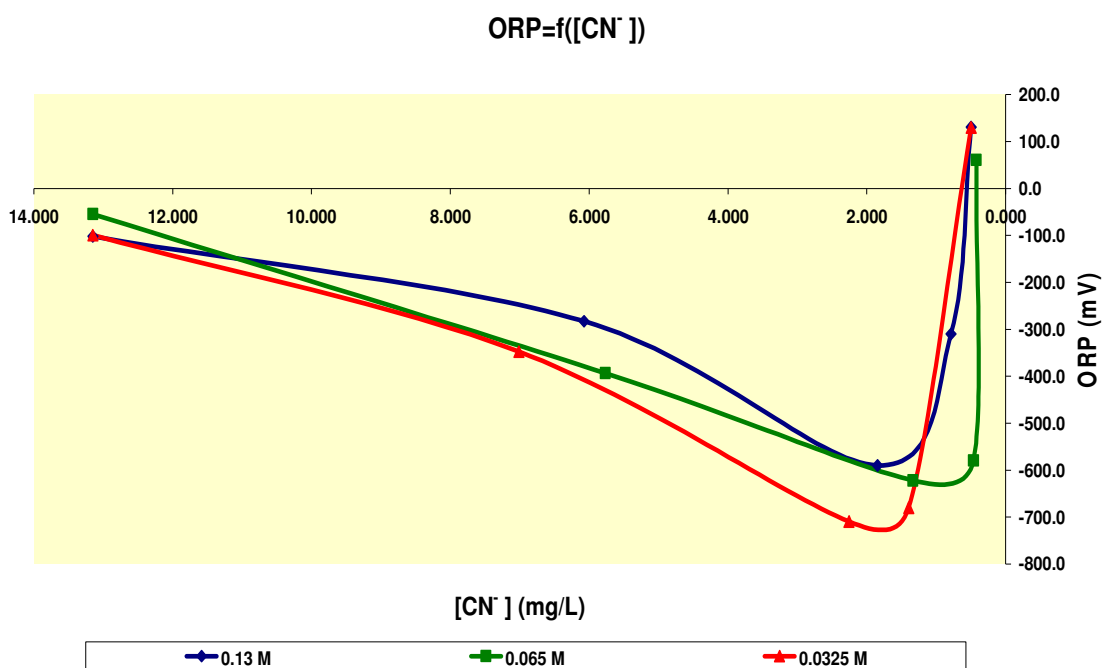
( $pH > 11$ ;  $C_{CN^-} = 13,150 \text{ mg/L}$ ;  $T = 18^\circ\text{C}$ ; agitação não muito vigorosa)

Através da análise da figura A.3.13 verifica-se que quanto maior a concentração de hipoclorito mais rápida é a reacção de oxidação de cianetos. Tendo em conta os primeiros três minutos de reacção, verifica-se para os três casos de estudo (0,13; 0,065 e 0,0325 M) uma rápida remoção de cianetos.

Nesta fase (inicial), a dosagem de NaOCl não tem influência na oxidação de cianetos, visto que apesar de se encontrar diluída (0,065 e 0,0325 M), estas possuem inicialmente elevada quantidade de grupos hidróxidos (OH) que favorecem a formação de cianatos (NaOCN) e por conseguinte a oxidação completa de  $CN^-$ .

Tendo ainda em conta os valores da concentração de  $CN^-$  registados ao longo das amostras retiradas para as diferentes dosagens de hipoclorito de sódio, observa-se através das seguintes figuras, a relação entre a oxidação de  $CN^-$  com os valores de ORP e quantidade de hipoclorito de sódio utilizada ao longo do tempo de reacção.





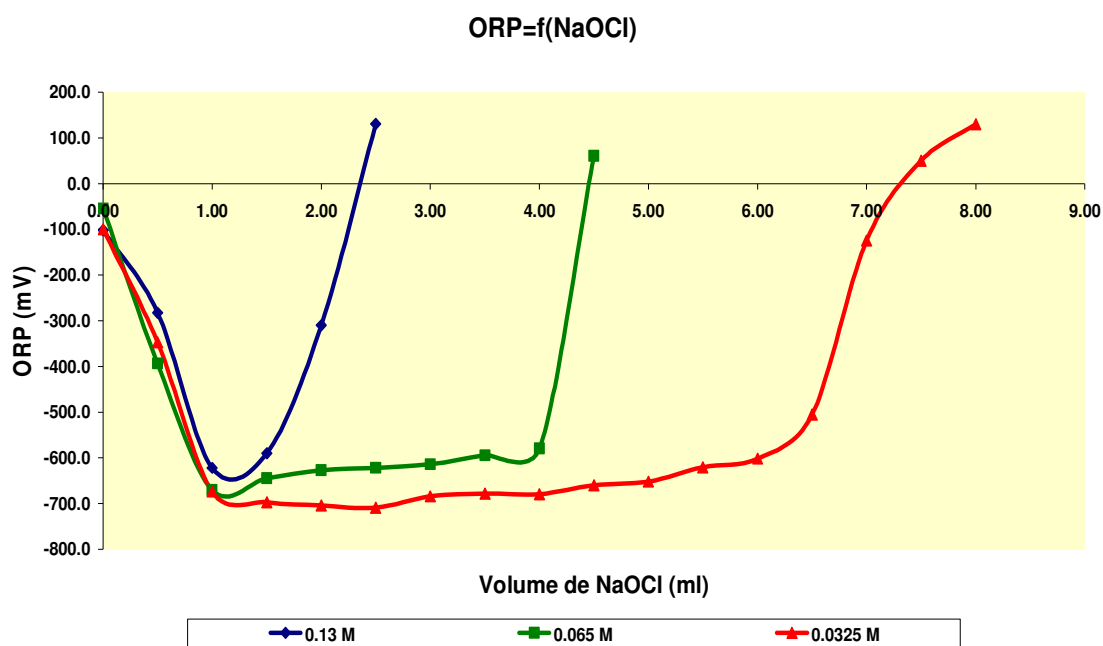
**Figura A.3.14:** Valor do potencial de oxidação - redução (ORP) em função dos valores da concentração de  $CN^-$  obtidos ao longo do tempo, tendo em conta as diferentes dosagens de NaOCl usadas (0,13; 0,065 e 0,0325 M).

( $pH > 11$ ;  $C_{CN^-} = 13,150$  mg/L;  $T = 18^\circ C$ ; agitação não muito vigorosa)

Da análise da figura A.3.14, pode-se observar a variação do valor de ORP em função da concentração de  $CN^-$  medida ao longo da reacção. Verifica-se que o valor de ORP sofre inicialmente uma diminuição gradual e de seguida um aumento bastante acentuado.

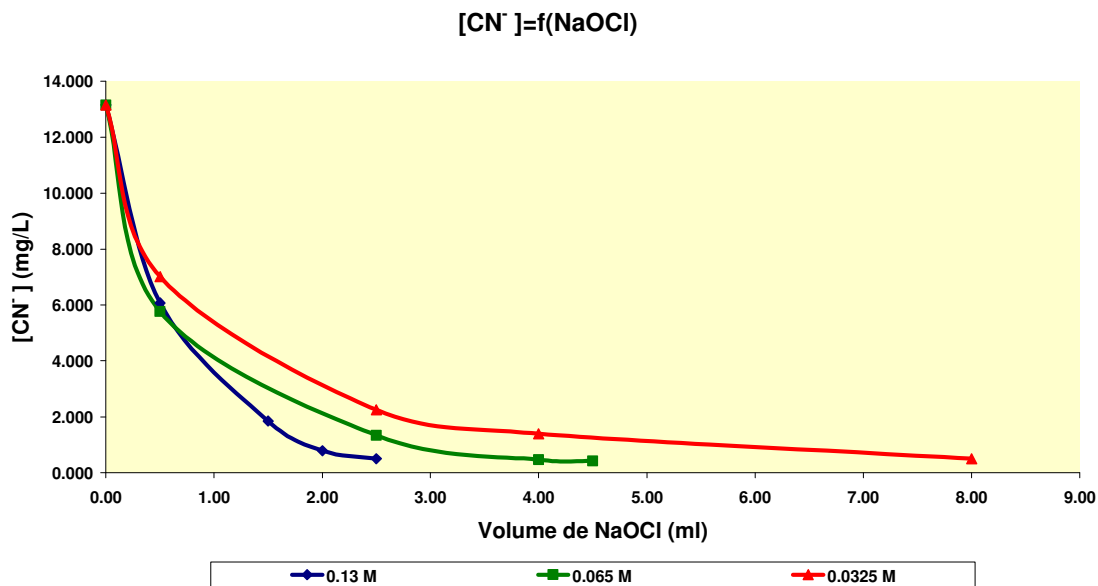
Essa diminuição deve-se essencialmente à adição de elevadas quantidades de NaOH face ao NaOCl, necessárias para elevar o pH da reacção para valores de  $pH \geq 11$ , garantindo deste modo as condições óptimas de operação.

O aumento acentuado do valor de ORP está directamente associado à adição de hipoclorito de sódio e respectiva oxidação de  $CN^-$ .



**Figura A.3.15:** Valores relativos ao potencial de oxidação - redução (ORP) em função do volume de hipoclorito de sódio consumido, para diferentes dosagens de NaOCl (0,13; 0,065 e 0,0325 M).

(pH> 11;  $C_{CN^-} = 13,150$  mg/L; T=18°C; agitação não muito vigorosa)



**Figura A.3.16:** Valores da concentração de CN<sup>-</sup> obtidos ao longo do tempo, em função do volume de hipoclorito de sódio consumido, para diferentes dosagens de NaOCl (0,13; 0,065 e 0,0325 M).

(pH> 11;  $C_{CN^-} = 13,150$  mg/L; T=18°C; agitação não muito vigorosa)

Da análise da figura A.3.16, observa-se que quanto maior a concentração de hipoclorito de sódio aplicada, mais rápida será a reacção de oxidação de  $CN^-$  e menor será o volume de hipoclorito de sódio necessário para garantir uma remoção completa. Estimou-se a concentração de NaOCl em excesso face à concentração de  $CN^-$ , necessária para garantir uma remoção eficaz e rápida, tendo em conta as três dosagens aplicadas.

$$[NaOCl](0,13 M) = 102,98 \times [CN^-]_{inicial} \quad (A.3. 13)$$

$$[NaOCl](0,065 M) = 51,49 \times [CN^-]_{inicial} \quad (A.3. 14)$$

$$[NaOCl](0,0325 M) = 25,745 \times [CN^-]_{inicial} \quad (A.3. 15)$$

#### A.3.2.2 – Estudo da influência da temperatura na velocidade de oxidação de $CN^-$ .

Após a realização das respectivas diluições e leitura dos valores referentes à concentração de  $CN^-$ , procedeu-se ao seu registo das seguintes tabelas.

**Tabela A.3.10:** Registo dos valores da concentração de  $CN^-$  ao longo do tempo, para uma temperatura de 18°C.

Temperatura 18°C		
Amostra	Tempo (min)	$C_{CN^-}$ mg/L
inicial	0	13.150
1	3	6.08
2	9	1.85
3	12	0.788
4	15	0.500

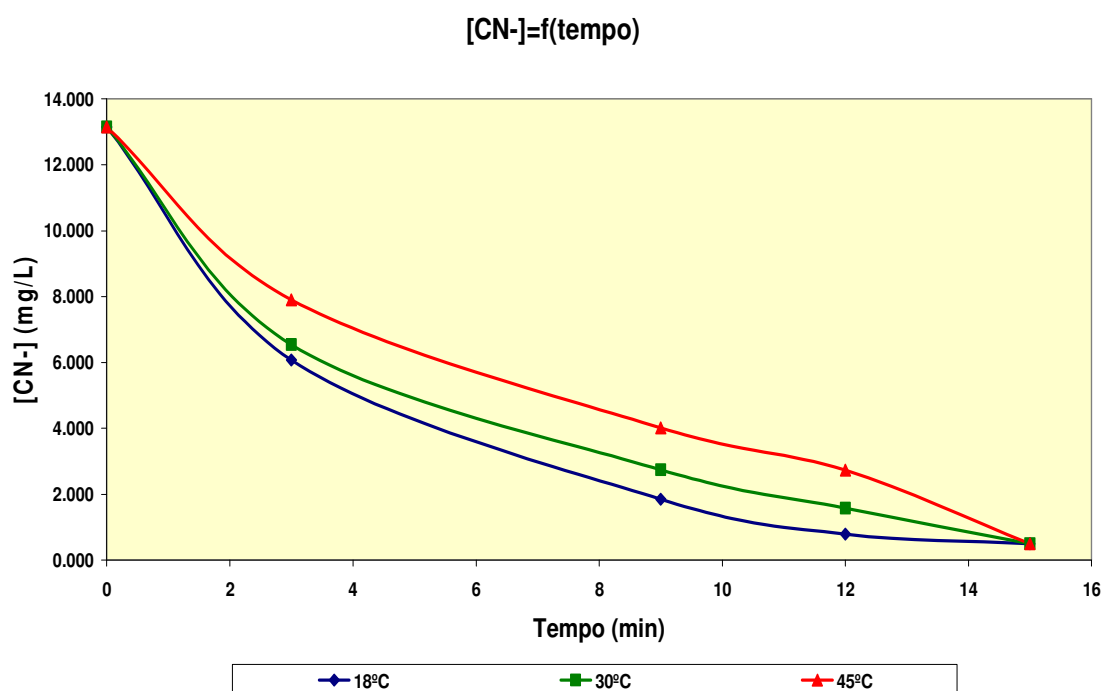
**Tabela A.3.11:** Registo dos valores da concentração de  $CN^-$  ao longo do tempo, para uma temperatura de 30°C.

Temperatura 30°C		
Amostra	Tempo (min)	$C_{CN^-}$ mg/L
inicial	0	13.150
1	3	6.55
2	9	2.75
3	12	1.58
4	15	0.500

**Tabela A.3.12:** Registo dos valores da concentração de  $\text{CN}^-$  ao longo do tempo, para uma temperatura de  $45^\circ\text{C}$ .

Temperatura $45^\circ\text{C}$		
Amostra	Tempo (min)	$C_{\text{CN}^-}$ mg/L
inicial	0	13.150
1	3	7.90
2	9	4.01
3	12	2.74
4	15	0.500

Os valores da concentração de  $\text{CN}^-$  registados ao longo das amostras retiradas, foram representados graficamente em função do tempo de reacção. Possibilitando desta forma, a sua análise tendo em conta as diferentes temperaturas aplicadas.



**Figura A.3.17:** Remoção de  $\text{CN}^-$  na presença do agente oxidante hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) em função do tempo à temperatura de 18, 30 e  $45^\circ\text{C}$ .

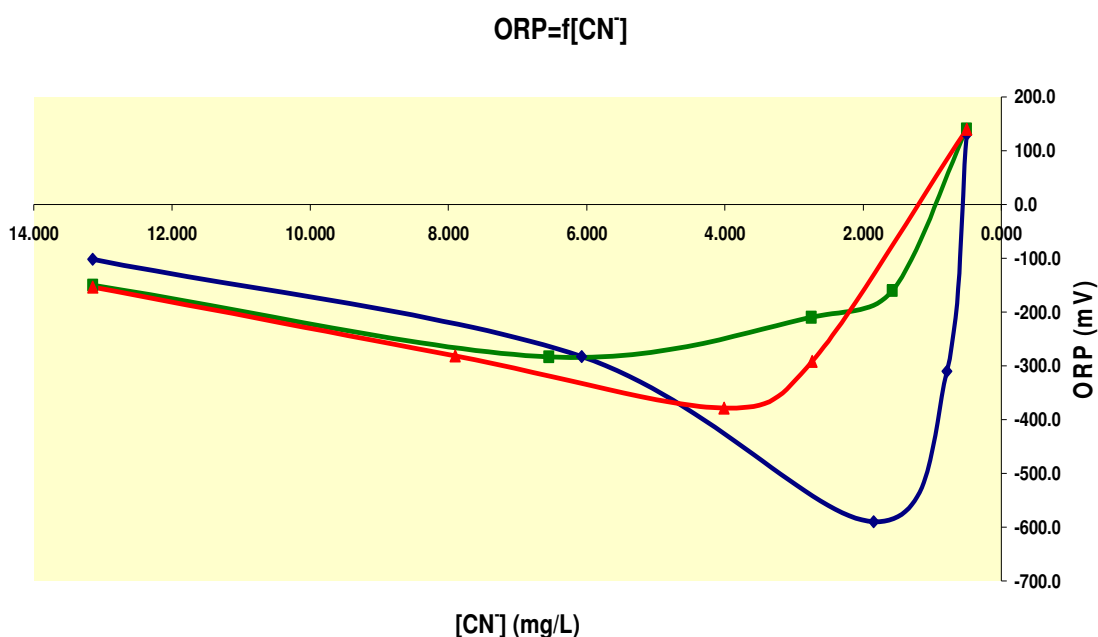
( $\text{pH} > 11$ ;  $C_{\text{CN}^-} = 13,150 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{NaOCl}} = 0.13 \text{ M}$ ; agitação não muito vigorosa)

Da análise da figura A.3.17 observa-se que o tempo de reacção para cada uma das temperaturas aplicadas é bastante rápido (15 minutos).

Contudo, para a temperatura de 45°C observa-se a presença de uma remoção de  $\text{CN}^-$  mais lenta durante os primeiros doze minutos de reacção face às restantes temperaturas utilizadas.

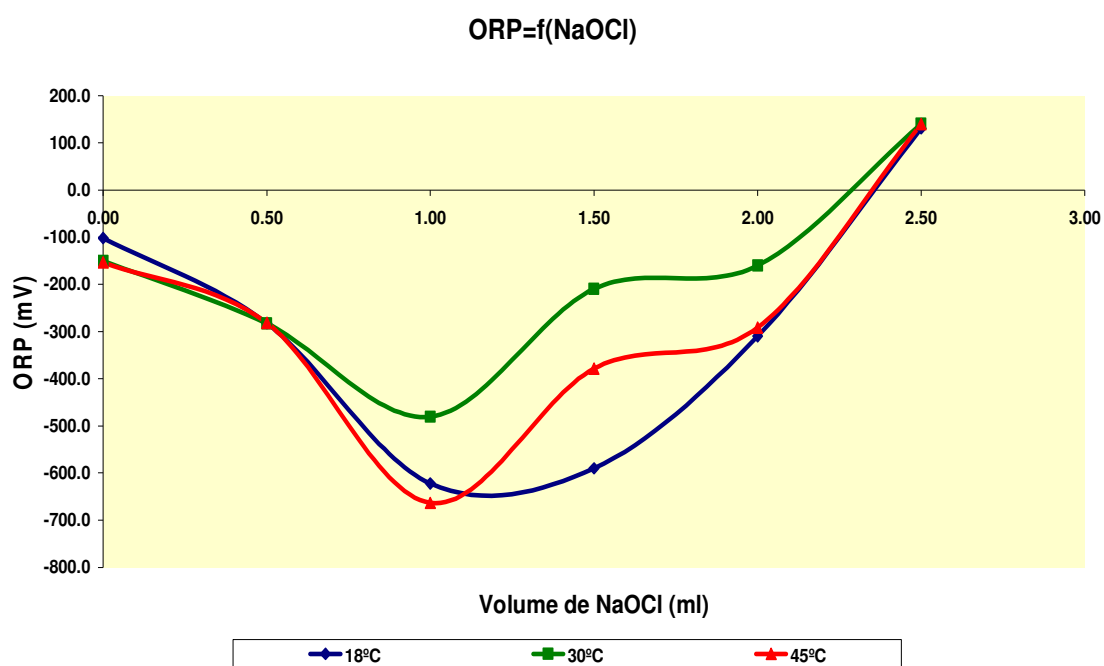
Os resultados sugerem que a remoção de  $\text{CN}^-$  pelo hipoclorito de sódio não é significativamente afectada pela gama de temperaturas aplicadas (18 – 45°C).

Tendo em conta os valores da concentração de  $\text{CN}^-$  registados ao longo das amostras retiradas para as diferentes temperaturas de operação aplicadas, pode-se observar através das seguintes figuras, a relação entre a oxidação de  $\text{CN}^-$  com os valores de ORP e quantidade de hipoclorito de sódio utilizada ao longo do tempo de reacção.



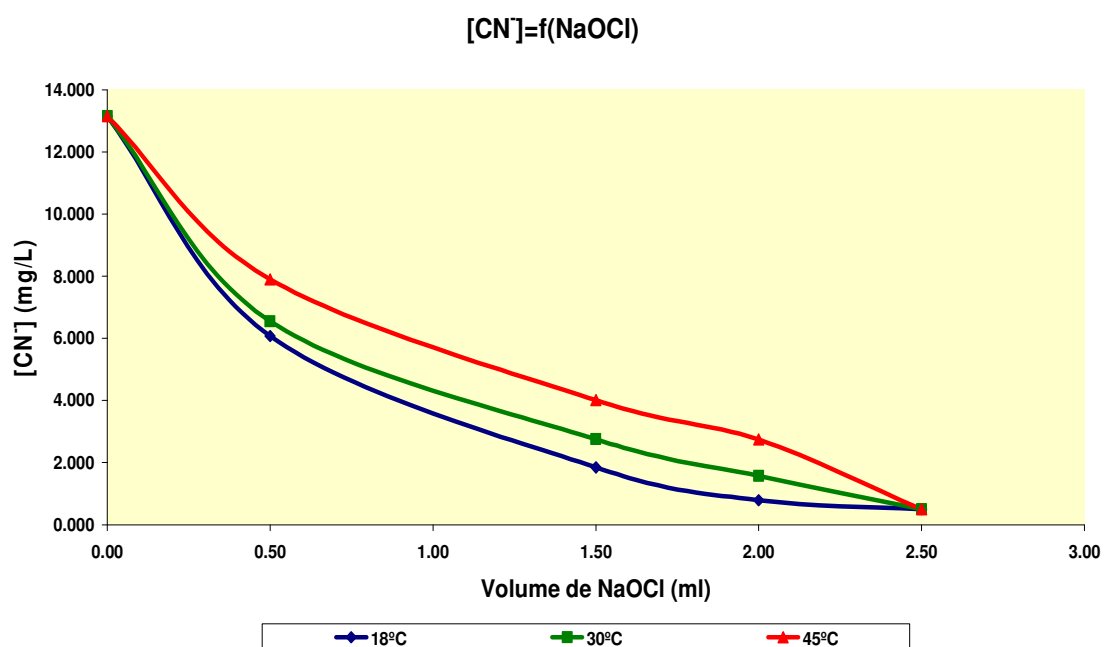
**Figura A.3.18:** Valor do potencial de oxidação - redução (ORP) em função dos valores da concentração de  $\text{CN}^-$  obtidos ao longo do tempo, tendo em conta as diferentes temperaturas aplicadas (18, 30 e 45°C).

(pH > 11;  $C_{\text{CN}^-} = 13,150 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{NaOCl}} = 0.13 \text{ M}$ ; agitação não muito vigorosa)



**Figura A.3.19:** Valores relativos ao potencial de oxidação - redução (ORP) em função do volume de hipoclorito de sódio consumido, para diferentes temperaturas de operação (18, 30 e 45°C).

( $pH > 11$ ;  $C_{CN^-} = 13,150 \text{ mg/L}$ ;  $C_{NaOCl} = 0.13 \text{ M}$ ; agitação não muito vigorosa)



**Figura A.3.20:** Valores da concentração de CN<sup>-</sup> obtidos ao longo do tempo, em função do volume de hipoclorito de sódio consumido, para diferentes temperaturas de operação (18, 30 e 45°C).

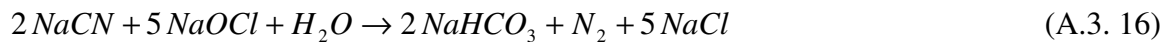
( $pH > 11$ ;  $C_{CN^-} = 13,150 \text{ mg/L}$ ;  $C_{NaOCl} = 0.13 \text{ M}$ ; agitação não muito vigorosa)

Da análise da figura A.3.19, observa-se que o valor final de ORP (correspondente à oxidação completa de  $CN^-$ ) é bastante próximo tendo em conta as três temperaturas utilizadas, pois todos os três casos possuem o mesmo tempo de tratamento.

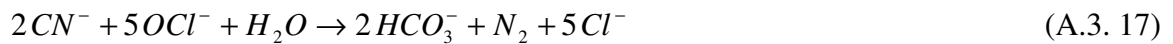
### A.3.2.3 – Determinação da constante cinética e da velocidade de reacção, relativo à oxidação de $CN^-$ .

Para a determinação da constante cinética observada foi necessário efectuar um balanço de massa ao reactor. No nosso caso estamos na presença de um reactor batch que opera em regime descontínuo.

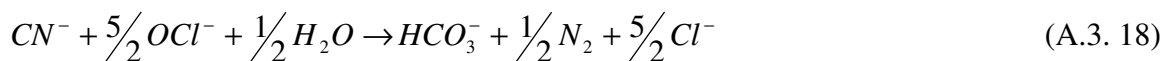
A reacção global referente ao mecanismo de oxidação de  $CN^-$  pode ser traduzida pela equação (A.3.16) onde  $CN^-$  surge na forma de cianeto de sódio (NaCN).



Simplificando a equação (A.3.16), temos:



Dividindo pelo número de moles referente ao  $CN^-$ , obtemos:



Como estamos em presença de excesso de hipoclorito de sódio (NaOCl), soda caustica (NaOH) e em meio aquoso, a reacção pode ser considerada irreversível e de 1ª ordem aparente. A equação de velocidade toma assim a seguinte forma:

$$r = k \times C_{CN^-} \times C_{OCl^-}^{5/2} \times C_{H_2O}^{1/2} \approx k' \times C_{CN^-} \quad (A.3. 19)$$

Onde,

$$k' = k \times C_{OCI^-}^{5/2} \times C_{H_2O}^{1/2} \quad (A.3. 20)$$

A velocidade de oxidação de  $CN^-$  está relacionada com a equação de velocidades por:

$$-r = r_{CN^-} \quad (A.3. 21)$$

Assim é possível chegar à relação que nos permite determinar a constante cinética:

$$\frac{dC_{CN^-}}{dt} = -k' \times C_{CN^-} \quad (A.3. 22)$$

Desenvolvendo o integral, obtemos a seguinte relação:

$$\int_{C_{CN_0^-}}^{C_{CN^-}} \frac{dC_{CN^-}}{-C_{CN^-}} = k' \times \int_0^t dt \Leftrightarrow \ln\left(\frac{C_{CN_0^-}}{C_{CN^-}}\right) = k' \times t \quad (A.3. 23)$$

Linearizando a equação anterior e considerando que:

$$y = \ln\left(\frac{C_{CN_0^-}}{C_{CN^-}}\right) \quad (A.3. 24)$$

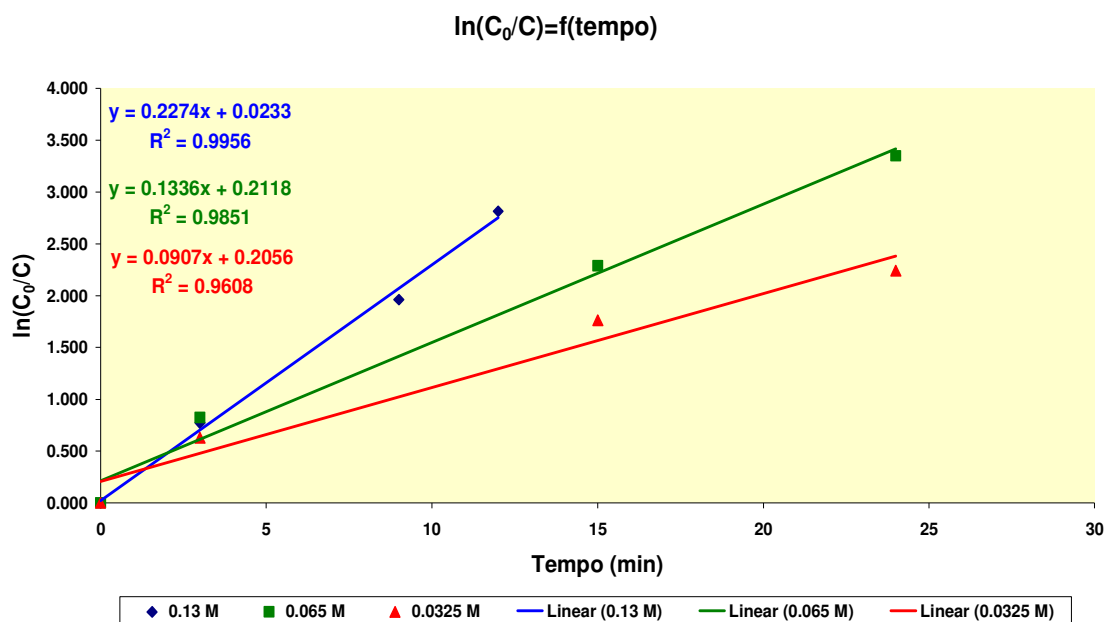
$$m = k'$$

$$x = t$$

Tendo em conta a linearização da equação A.3.23, procede-se à representação gráfica de  $\ln(C_0/C)$  em função do tempo de reacção.

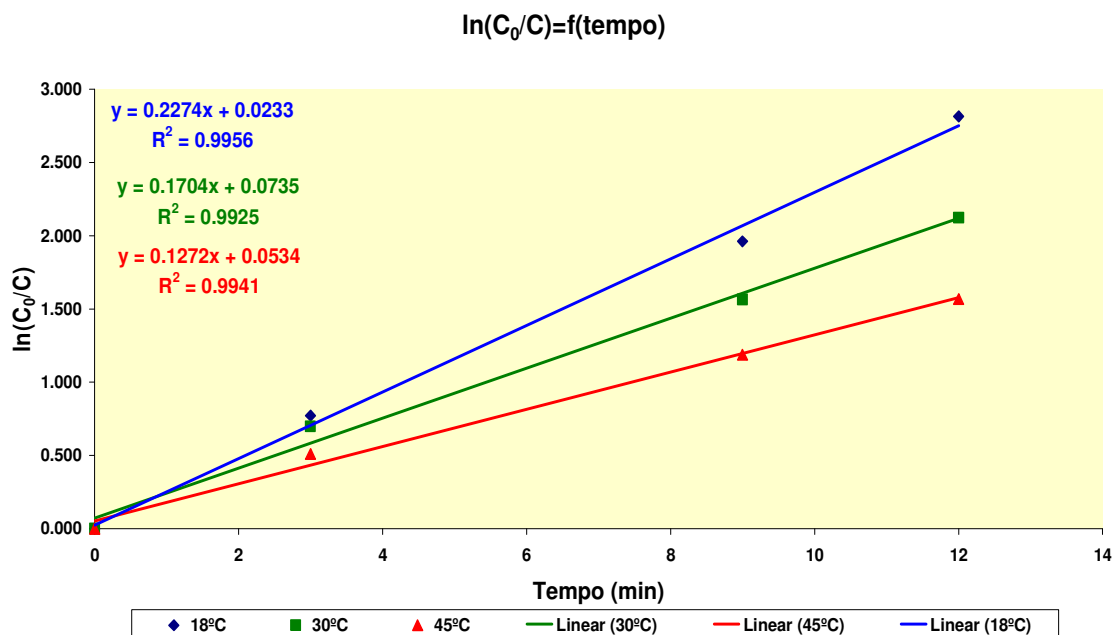
Através da análise da figura A.3.21 pode-se verificar a influência do hipoclorito de sódio na velocidade de oxidação de  $CN^-$ , bem como o valor da constante de velocidade obtida para as diferentes concentrações de NaOCl utilizada. Os valores de constante de velocidade observados ( $k'$ ) foram de 0,227; 0,134 e 0,0907  $\text{min}^{-1}$  para dosagens de NaOCl de 0,13; 0,065 e 0,0325 M, respectivamente.





**Figura A.3.21:** Influência das diferentes dosagens de hipoclorito de sódio de sódio (NaOCl) na velocidade de oxidação de  $\text{CN}^-$  em função do tempo de reacção.

( $\text{pH} > 11$ ;  $C_{\text{CN}^-} = 13,150 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{NaOCl}}$  (0,13; 0,065 e 0,0325 M);  $T=18^\circ\text{C}$ ; agitação não muito vigorosa.)



**Figura A.3.22:** Influência das diferentes temperaturas aplicadas, na velocidade de oxidação de  $\text{CN}^-$  em função do tempo de reacção.

( $\text{pH} > 11$ ;  $C_{\text{CN}^-} = 13,150 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{NaOCl}}$  (0,13 M);  $T=18, 30$  e  $45^\circ\text{C}$ ; agitação não muito vigorosa.)

Através da análise da figura A.3.22 pode-se verificar a influência da temperatura na velocidade de oxidação de  $CN^-$ , bem como o valor da constante de velocidade obtida para as diferentes temperaturas aplicadas. Os valores da constante de velocidade observados ( $k'$ ) foram de 0,227; 0,170 e 0,127  $min^{-1}$  para as temperaturas de 18, 30 e 45°C respectivamente.

Sabendo que, 
$$r_{A_0} = -k' \times C_{A_0} \text{ e } r = -r_{A_0} \quad (A.3. 25)$$

,

Onde:

$$r_{CN_0^-} \rightarrow r_{A_0}$$

$$C_{CN_0^-} \rightarrow C_{A_0}$$

Obtemos desta forma, o valor correspondente à velocidade de reacção global no instante inicial, para as diferentes dosagens de NaOCl e temperaturas aplicadas. Para dosagens de NaOCl de 0,13; 0,065 e 0,0325 M, obtivemos valores de velocidade de reacção global de 2,99; 1,76 e 1,19 ( $mg.L^{-1}.min^{-1}$ ), respectivamente. Para as temperaturas de 17, 30 e 45°C obtivemos os seguintes valores de velocidade de reacção global de 2,99; 2,24 e 1,67 ( $mg.L^{-1}.min^{-1}$ ), respectivamente.

Os valores de  $k$  calculados às várias temperaturas foram correlacionados pela equação (A.3.26) e demonstradas na figura A.3.23, que deu origem a uma energia de activação estimada de 15,1 kJ/mol e um factor pré-exponencial de  $2,26 \times 10^{+3} min^{-1}$ .

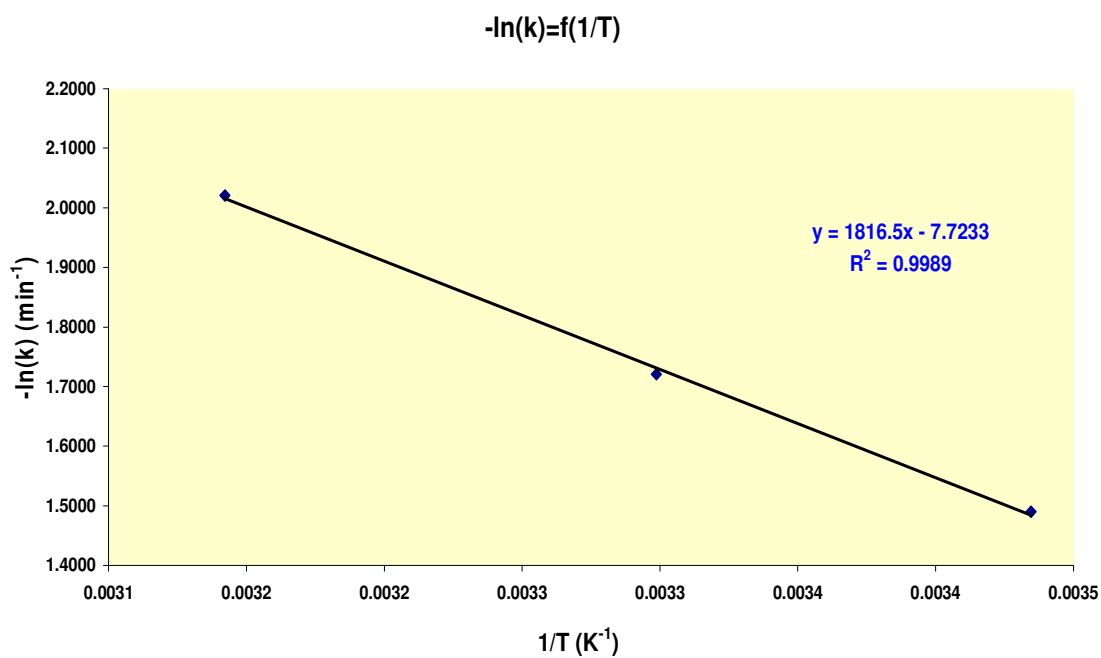
$$\ln(k) = \ln(A) + \left( \frac{-Ea}{RT} \right) \quad (A.3. 26)$$

Onde:

- $k$  é a constante de velocidade ( $min^{-1}$ ) de primeira – ordem aparente
- $A$  é o factor pré-exponencial ( $min^{-1}$ ) ou factor de frequência. Sendo considerado uma medida da acessibilidade da zona reactiva ao reagente.
- $Ea$  é a energia de activação de Arrhenius ( $kJ/mol$ ). Energia mínima necessária para que ocorra a reacção.

- $R$  é a constante dos gases ( $8,314 \text{ J/mol.K}$ )
- $T$  é a temperatura absoluta ( $K$ )

$$-\ln k = -7,7233 + \frac{1816,5}{T} \quad (\text{A.3. 27})$$



**Figura A.3.23:** Correlação relativa às constantes de velocidades de reacção observadas ( $k$ ) com as temperaturas de reacção.

Através da linearização da equação (A.3.27):

$$Ea = -m \times R = 15102,381 \text{ J / mol}$$

$$Ea = 15,1 \text{ kJ / mol}$$

$$A = \exp(b) = 2,26 \times 10^{+3} \text{ min}^{-1}$$



## Anexo 4 – Tabelas

### A.4.1 – Redução de Cr(VI) a Cr(III).

**Tabela A.4.1:** Registo das condições de operação utilizadas experimentalmente. Os valores referentes ao volume e concentração inicial de crómio hexavalente (Cr (VI)), concentração de bissulfito de sódio, ácido sulfúrico e temperatura de operação.

Condições de operação		
Temperatura °C	17 - 45	
$V_{\text{solução } Cr^{6+}}$ (L)	0.2	
Concentrações	mol/L	mg/L
$C_{NaHSO_3}$	0.300	3.12E+04
$C_{NaHSO_3}$	0.150	1.56E+04
$C_{NaHSO_3}$	0.075	7.80E+03
$C_{H_2SO_4}$	1.000	1.18E+05
$C_{Cr^{6+} \text{ inicial}}$	1.932E-02	1004.5

**Nota:** O crómio hexavalente ( $Cr^{6+}$ ) surge na forma de dicromato ( $H_2CrO_4$ ).

**Tabela A.4.2:** Valores referentes à massa molecular e concentrações de bissulfito de sódio e ácido sulfúrico.

Massa molecular (g/mol)	
$M_{Cr}$	52.00
$M_{H_2CrO_4}$	118.00
$M_{NaHSO_3}$	104.046
$M_{H_2SO_4}$	98.056
Concentração (mol/L)	
$C_{NaHSO_3}$	0.300
$C_{NaHSO_3}$	0.150
$C_{NaHSO_3}$	0.075
$C_{H_2SO_4}$	1.000

**Tabela A.4.3:** Registo dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$  diluída e dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$  após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma dosagem de  $NaHSO_3$  a 0,3 M.

Bissulfito de sódio 0,3 M			
Amostra	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L) diluída	$FD$	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L)
1	0.1206	5000.00	603.0
2	0.1389	2500.00	347.3
3	0.1893	1250.00	236.6
4	0.5146	250.00	128.7
5	0.0619	10.00	0.619
6	<0.05		

**Tabela A.4.4:** Registo dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$  diluída e dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$  após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma dosagem de  $NaHSO_3$  a 0,15 M.

Bissulfito de sódio 0,15 M			
Amostra	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L) diluída	$FD$	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L)
1	0.6642	1250.00	830.3
2	0.5334	1250.00	666.8
3	0.4131	1250.00	516.4
4	0.5870	625.00	366.9
5	0.6859	250.00	171.5
6	<0.05	2.00	<0.05

**Tabela A.4.5:** Registo dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$  diluída e dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$  após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma dosagem de  $NaHSO_3$  a 0,075 M.

Bissulfito de sódio 0,075 M			
Amostra	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L) diluída	$FD$	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L)
1	0.7524	1250.00	940.5
2	0.5234	1250.00	654.3
3	0.7894	625.00	493.4
4	0.4397	625.00	274.8
5	<0.05	1.00	<0.05

**Tabela A.4.6:** Registo dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma dosagem de  $NaHSO_3$  (0,3 M).

Bissulfito de sódio 0,3 M					
Amostra	Tempo (min)	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L)	$\frac{[Cr_0^{6+}]^{0,65} - [Cr^{6+}]^{0,35}}{0,65}$	ORP (mV)	$NaHSO_3$ (ml)
Inicial	0	1004.5	0.00E+00	611.6	0.000
1	4	603.0	3.88E+01	601.4	0.375
2	8	347.3	6.86E+01	591.0	0.625
3	10	236.6	8.38E+01	582.6	0.75
4	12	128.7	1.01E+02	568.8	0.875
5	16	0.619	1.36E+02	393.8	1.125
6	18	<0.05	1.37E+02	374.4	1.250

**Tabela A.4.7:** Registo dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma dosagem de  $NaHSO_3$  (0,15 M).

Bissulfito de sódio 0,15 M					
Amostra	Tempo (min)	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L)	$\frac{[Cr_0^{6+}]^{0,65} - [Cr^{6+}]^{0,35}}{0,65}$	ORP (mV)	$NaHSO_3$ (ml)
Inicial	0	1004.5	0.00E+00	665.1	0.000
1	3	830.3	1.60E+01	663.5	0.250
2	8	666.8	3.22E+01	662.6	0.500
3	15	516.4	4.83E+01	657.1	0.875
4	24	366.9	6.61E+01	652.3	1.250
5	36	171.5	9.39E+01	634.4	1.875
6	45	<0.05	1.37E+02	406.5	2.125

**Tabela A.4.8:** Registo dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma dosagem de  $NaHSO_3$  (0,075 M).

Bissulfito de sódio 0,075 M					
Amostra	Tempo (min)	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L)	$\frac{[Cr_0^{6+}]^{0,65} - [Cr^{6+}]^{0,35}}{0,65}$	ORP (mV)	$NaHSO_3$ (ml)
Inicial	0	1004.5	0.00E+00	663.2	0.000
1	3	940.5	5.76E+00	662.4	0.250
2	21	654.3	3.34E+01	659.1	1.000
3	36	493.4	5.09E+01	649.3	1.625
4	54	274.8	7.83E+01	634.5	2.375
5	74	<0.05	1.37E+02	369.0	3.250

**Tabela A.4.9:** Registo dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$  diluída e dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$  após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma temperatura de operação de 17°C.

Temperatura de 17°C			
Amostra	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L) diluída	$FD$	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L)
1	0.1206	5000.00	603.0
2	0.1389	2500.00	347.3
3	0.1893	1250.00	236.6
4	0.5146	250.00	128.7
5	0.0619	10.00	0.619
6	<0.05		

**Tabela A.4.10:** Registo dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$  diluída e dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$  após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma temperatura de operação de 30°C.

Temperatura de 30°C			
Amostra	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L) diluída	$FD$	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L)
1	0.1151	5000.00	575.5
2	0.1285	2500.00	321.3
3	0.0834	2500.00	208.5
4	0.0987	1250.00	123.4
5	0.0973	250.00	24.3
6	<0.05	100.00	<0.05
7	<0.05	<0.05	<0.05

**Tabela A.4.11:** Registo dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$  diluída e dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$  após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma temperatura de operação de 45°C.

Temperatura de 45°C			
Amostra	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L) diluída	$FD$	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L)
1	0.0977	5000.00	488.5
2	0.1018	2500.00	254.5
3	0.1298	1250.00	162.3
4	0.3145	250.00	78.63
5	<0.05	100.00	<0.05



**Tabela A.4.12:** Registo dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma temperatura de 17°C.

Temperatura de 17°C					
Amostra	Tempo (min)	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L)	$\frac{[Cr_0^{6+}]^{0,65} - [Cr^{6+}]^{0,35}}{0,65}$	ORP (mV)	NaHSO <sub>3</sub> (ml)
Inicial	0	1004.5	0.00E+00	611.6	0.000
1	4	603.0	3.88E+01	601.4	0.375
2	8	347.3	6.86E+01	591.0	0.625
3	10	236.6	8.38E+01	582.6	0.75
4	12	128.7	1.01E+02	568.8	0.875
5	16	0.619	1.36E+02	393.8	1.125
6	18	0.050	1.37E+02	374.4	1.250

**Tabela A.4.13:** Registo dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma temperatura de 30°C.

Temperatura de 30°C					
Amostra	Tempo (min)	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L)	$\frac{[Cr_0^{6+}]^{0,65} - [Cr^{6+}]^{0,35}}{0,65}$	ORP (mV)	NaHSO <sub>3</sub> (ml)
Inicial	0	1004.5	0.00E+00	664.5	0.000
1	4	575.5	4.18E+01	643.8	0.375
2	8	321.3	7.20E+01	635.5	0.625
3	10	208.5	8.80E+01	621.8	0.750
4	12	123.4	1.02E+02	613.5	0.875
5	15	24.3	1.25E+02	577.1	1.000
6	17	0.050	1.37E+02	405.3	1.125
7	19	0.050	1.37E+02	377.5	1.250

**Tabela A.4.14:** Registo dos valores de  $C_{Cr^{6+}}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma temperatura de 45°C.

Temperatura de 45°C					
Amostra	Tempo (min)	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/L)	$\frac{[Cr_0^{6+}]^{0,65} - [Cr^{6+}]^{0,35}}{0,65}$	ORP (mV)	NaHSO <sub>3</sub> (ml)
Inicial	0	1004.5	0.00E+00	630.5	0.000
1	4	488.5	5.14E+01	619.4	0.375
2	8	254.5	8.12E+01	610.1	0.625
3	10	162.3	9.55E+01	602.2	0.750
4	12	78.63	1.11E+02	584.6	0.875
5	14	0.050	1.37E+02	544.6	1.000

#### A.4.2 – Oxidação de Cianetos (CN<sup>-</sup>).

**Tabela A.4.15:** Registo das condições de operação utilizadas experimentalmente.

Condições de operação		
Temperatura °C	18 - 45	
V <sub>solução</sub> CN <sup>-</sup> (L)	0.6	
Concentrações	mol/L	mg/L
$C_{NaOCl}$	0.13	9.68E+03
$C_{NaOCl}$	0.065	4.84E+03
$C_{NaOCl}$	0.0325	2.42E+03
$C_{NaOH}$	0.3	1.20E+04
$C_{CN^{-} \text{ inicial}}$	5.058E-04	13.150

**Nota:** O cianeto livre (CN<sup>-</sup>) surge na forma de cianeto de sódio (NaCN).

**Tabela A.4.16:** Valor referente à massa molecular e concentrações de hipoclorito de sódio e soda caustica.

Massa molecular (g/mol)	
$M_{CN}$	26.00
$M_{NaCN}$	49.00
$M_{NaOCl}$	74.45
$M_{NaOH}$	39.99
Concentração (mol/L)	
$C_{NaOCl}$	0.13
$C_{NaOCl}$	0.065
$C_{NaOCl}$	0.0325
$C_{NaOH}$	0.3

**Tabela A.4.17:** Registo dos valores de  $C_{CN^-}$  diluída e dos valores de  $C_{CN^-}$  após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma dosagem de NaOCl (0,13 M).

Hipoclorito de sódio 0,13 M			
Amostra	$C_{CN^-}$ (mg/L) diluída	$FD$	$C_{CN^-}$ (mg/L)
1	2.4300	2.50	6.08
2	0.7390	2.50	1.85
3	0.3150	2.50	0.788
4			0.500

**Tabela A.4.18:** Registo dos valores de  $C_{CN^-}$  diluída e dos valores de  $C_{CN^-}$  após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma dosagem de NaOCl (0,065 M).

Hipoclorito de sódio 0,065 M			
Amostra	$C_{CN^-}$ (mg/L) diluída	$FD$	$C_{CN^-}$ (mg/L)
1	2.3070	2.50	5.77
2	0.5340	2.50	1.34
3	0.1850	2.50	0.463
4	0.17	2.50	0.425

**Tabela A.4.19:** Registo dos valores de  $C_{CN^-}$  diluída e dos valores de  $C_{CN^-}$  após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma dosagem de NaOCl (0,0325 M).

Hipoclorito de sódio 0,0325 M			
Amostra	$C_{CN^-}$ (mg/L) diluída	$FD$	$C_{CN^-}$ (mg/L)
1	2.8060	2.50	7.02
2	0.9030	2.50	2.26
3	0.5600	2.50	1.40
4			0.500

**Tabela A.4.20:** Registo dos valores de  $C_{CN^-}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k'$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma dosagem de NaOCl (0,13 M).

Hipoclorito de sódio 0,13 M					
Amostra	Tempo (min)	$C_{CN^-}$ (mg/L)	$\ln\left(\frac{C_{CN_0}}{C_{CN^-}}\right)$	ORP (mV)	NaOCl (ml)
Inicial	0	13.150	0.000	-101.7	0.00
1	3	6.08	0.772	-282.4	0.50
2	9	1.85	1.963	-589.9	1.50
3	12	0.788	2.815	-309.8	2.00
4	15	0.500	3.270	130.6	2.50

**Tabela A.4.21:** Registo dos valores de  $C_{CN^-}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k'$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma dosagem de NaOCl (0,065 M).

Hipoclorito de sódio 0,065 M					
Amostra	Tempo (min)	$C_{CN^-}$ (mg/L)	$\ln\left(\frac{C_{CN_0}}{C_{CN^-}}\right)$	ORP (mV)	NaOCl (ml)
Inicial	0	13.150	0.000	-54.5	0.00
1	3	5.77	0.824	-393.4	0.50
2	15	1.34	2.287	-622.1	2.50
3	24	0.463	3.348	-579.3	4.00
4	27	0.425	3.432	60.7	4.50

**Tabela A.4.22:** Registo dos valores de  $C_{CN^-}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k'$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma dosagem de NaOCl (0,0325 M).

Hipoclorito de sódio 0,0325 M					
Amostra	Tempo (min)	$C_{CN^-}$ (mg/L)	$\ln\left(\frac{C_{CN_0^-}}{C_{CN^-}}\right)$	ORP (mV)	NaOCl (ml)
Inicial	0	13.150	0.000	-99.6	0.00
1	3	7.02	0.628	-347.3	0.50
2	15	2.26	1.762	-709.2	2.50
3	24	1.40	2.240	-679.8	4.00
4	48	0.500	3.270	130.2	8.00

**Tabela A.4.23:** Registo dos valores de  $C_{CN^-}$  diluída e dos valores de  $C_{CN^-}$  após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma temperatura de operação de 18°C.

Temperatura de 18°C			
Amostra	$C_{CN^-}$ (mg/L) diluída	$FD$	$C_{CN^-}$ (mg/L)
1	2.4300	2.50	6.08
2	0.7390	2.50	1.85
3	0.3150	2.50	0.788
4			0.500

**Tabela A.4.24:** Registo dos valores de  $C_{CN^-}$  diluída e dos valores de  $C_{CN^-}$  após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma temperatura de operação de 30°C.

Temperatura de 30°C			
Amostra	$C_{CN^-}$ (mg/L) diluída	$FD$	$C_{CN^-}$ (mg/L)
1	2.6200	2.50	6.55
2	1.1000	2.50	2.75
3	0.63	2.50	1.58
4			0.500

**Tabela A.4. 25:** Registo dos valores de  $C_{CN^-}$  diluída e dos valores de  $C_{CN^-}$  após o incremento do factor de diluição ( $FD$ ) aplicado a cada amostra, para uma temperatura de operação de 45°C.

Temperatura de 45°C			
Amostra	$C_{CN^-}$ (mg/L) diluída	$FD$	$C_{CN^-}$ (mg/L)
1	3.1600	2.50	7.90
2	1.6043	2.50	4.01
3	1.0960	2.50	2.74
4			0.500

**Tabela A.4.26:** Registo dos valores de  $C_{CN^-}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k'$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma temperatura de 18°C.

Temperatura de 18°C					
Amostra	Tempo (min)	$C_{CN^-}$ (mg/L)	$\ln\left(\frac{C_{CN_0^-}}{C_{CN^-}}\right)$	ORP (mV)	NaOCl (ml)
Inicial	0	13.150	0.000	-101.7	0.00
1	3	6.08	0.772	-282.4	0.50
2	9	1.85	1.963	-589.9	1.50
3	12	0.788	2.815	-309.8	2.00
4	15	0.500	3.270	130.6	2.50

**Tabela A.4.27:** Registo dos valores de  $C_{CN^-}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k'$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma temperatura de 30°C.

Temperatura de 30°C					
Amostra	Tempo (min)	$C_{CN^-}$ (mg/L)	$\ln\left(\frac{C_{CN_0^-}}{C_{CN^-}}\right)$	ORP (mV)	NaOCl (ml)
Inicial	0	13.150	0.000	-150.1	0.00
1	3	6.55	0.697	-283.0	0.50
2	9	2.75	1.565	-209.8	1.50
3	12	1.58	2.122	-160.1	2.00
4	15	0.500	3.270	140.3	2.50

**Tabela A.4.28:** Registo dos valores de  $C_{CN^-}$ , após o incremento do factor de diluição, necessários para a determinação da constante de velocidade ( $k'$ ) através da linearização da equação de balanço de material, para uma temperatura de 45°C.

Temperatura de 45°C					
Amostra	Tempo (min)	$C_{CN^-}$ (mg/L)	$\ln\left(\frac{C_{CN_0^-}}{C_{CN^-}}\right)$	ORP (mV)	NaOCl (ml)
Inicial	0	13.150	0.000	-153.6	0.00
1	3	7.90	0.510	-281.4	0.50
2	9	4.01	1.187	-378.6	1.50
3	12	2.74	1.568	-291.2	2.00
4	15	0.500	3.270	139.8	2.50





## Anexo 5 – Exemplo de cálculos

### A.5.1 – Redução de Cr(VI) a Cr(III).

#### Exemplos de cálculo:

Este anexo é referente aos exemplos de cálculo necessários para o estudo da experiência realizada (Redução de crómio (VI) a crómio (III) pelo bissulfito de sódio) tendo em conta apenas as seguintes condições de operação:

- pH <2,5;
- $C_{Cr^{6+}} = 1004,5 \text{ mg/L}$ ;
- $C_{NaHSO_3}$  a 30% (0,3 M);
- T=17 °C;
- Agitação não muito vigorosa

#### A.5.1.1 – Factor de diluição aplicado a cada amostra retirada ao longo do tempo, necessário para a determinação da concentração de $Cr^{6+}$ , por espectrofotometria de absorção.

Para as seguintes amostras realizaram-se as respectivas diluições, tendo em conta a solução de efluente de crómio preparado inicialmente (50%).

*Amostra inicial:*

$$\frac{250}{1} \times \frac{100 \text{ ml (água destilada)}}{5 \text{ ml (solução)}} \quad \text{Factor de diluição (250} \times 20)$$

*Amostra 1:*

$$\frac{250}{1} \times \frac{20 \text{ ml (água destilada)}}{1 \text{ ml (solução)}} \quad \text{Factor de diluição (250} \times 20)$$

*Amostra 2:*

$$\frac{250}{1} \times \frac{20 \text{ ml (água destilada)}}{2 \text{ ml (solução)}} \quad \text{Factor de diluição (250} \times 10)$$

Amostra 3:

$$\frac{250}{1} \times \frac{20 \text{ ml (água destilada)}}{4 \text{ ml (solução)}} \quad \text{Factor de diluição (250} \times 5)$$

Amostra 4:

$$\frac{100}{1} \times \frac{25 \text{ ml (água destilada)}}{10 \text{ ml (solução)}} \quad \text{Factor de diluição (100} \times 2,5)$$

Amostra 5:

$$\frac{10}{1} \frac{\text{ml (água destilada)}}{\text{ml (solução)}} \quad \text{Factor de diluição (10)}$$

#### A.5.1.2 – Cálculo da concentração de $\text{Cr}^{6+}$ presente em cada amostra:

Amostra inicial:

$$[\text{Cr}^{6+}] = [\text{Cr}^{6+}]_{\text{diluida}} \times (\text{factor de diluição}) \Leftrightarrow [\text{Cr}^{6+}] = 0,2009 \times (250 \times 20) \\ \Leftrightarrow [\text{Cr}^{6+}] = 1004,5 \text{ mg / L}$$

Amostra 1:

$$[\text{Cr}^{6+}] = [\text{Cr}^{6+}]_{\text{diluida}} \times (\text{factor de diluição}) \Leftrightarrow [\text{Cr}^{6+}] = 0,1206 \times (250 \times 20) \\ \Leftrightarrow [\text{Cr}^{6+}] = 603,0 \text{ mg / L}$$

Amostra 2:

$$[\text{Cr}^{6+}] = [\text{Cr}^{6+}]_{\text{diluida}} \times (\text{factor de diluição}) \Leftrightarrow [\text{Cr}^{6+}] = 0,1389 \times (250 \times 10) \\ \Leftrightarrow [\text{Cr}^{6+}] = 347,3 \text{ mg / L}$$

Amostra 3:

$$[\text{Cr}^{6+}] = [\text{Cr}^{6+}]_{\text{diluida}} \times (\text{factor de diluição}) \Leftrightarrow [\text{Cr}^{6+}] = 0,1893 \times (250 \times 5) \\ \Leftrightarrow [\text{Cr}^{6+}] = 236,6 \text{ mg / L}$$

Amostra 4:

$$[Cr^{6+}] = [Cr^{6+}]_{diluida} \times (factor\ de\ dilui\c{c}\tilde{a}o) \Leftrightarrow [Cr^{6+}] = 0,5146 \times (100 \times 2,5) \\ \Leftrightarrow [Cr^{6+}] = 128,7\ mg / L$$

Amostra 5:

$$[Cr^{6+}] = [Cr^{6+}]_{diluida} \times (factor\ de\ dilui\c{c}\tilde{a}o) \Leftrightarrow [Cr^{6+}] = 0,0619 \times 10 \\ \Leftrightarrow [Cr^{6+}] = 0,619\ mg / L$$

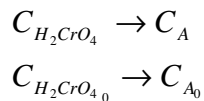
#### A.5.1.3 – Cálculo da constante de velocidade (k).

As condições experimentais na qual foi conduzida a reacção de redução de Cr(VI) a Cr(III), verifica-se que esta não possui um comportamento cinético de 1ª ordem. Através de um método de optimização, por tentativas, constata-se que esta é e ordem  $n=0,35$  em relação à concentração de Cr(VI).

$$A\ equa\c{c}\tilde{a}o\ de\ velocidade\ toma\ assim\ a\ seguinte\ forma: \quad r = k \times C_{H_2CrO_4}^{0,35} \quad (A.5. 1)$$

Considerando que estamos a operar num reactor (batch) em regime descontínuo.

Onde:



$$0 - 0 + r_A V = \frac{dn_A}{dt} = \frac{VdC_A}{dt} \quad (A.5. 2)$$

Dado que:

$$r_A = -k \times C_A^{0,35} \quad (A.5. 3)$$

Temos:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \times C_A^{0,35} \quad (A.5. 4)$$

Desenvolvendo o integral, obtemos a seguinte relação:

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^{0,35}} = -k \times \int_0^t dt \Leftrightarrow \frac{C_{A_0}^{0,65} - C_A^{0,65}}{0,65} = k \times t \quad (\text{A.5. 5})$$

Linearizando a equação anterior e considerando que:

$$\begin{cases} y = \frac{C_{A_0}^{0,65} - C_A^{0,65}}{0,65} \\ m = k \\ x = t \end{cases} \quad (\text{A.5. 6})$$

Obtendo-se deste modo um declive que corresponde ao valor da constante cinética  $k = 8,36 \text{ mg}^{0,65} \cdot \text{L}^{-0,65} \text{ min}^{-1}$ .

#### A.5.1.4 – Cálculo da velocidade de reacção global.

Dado que:  $r = k \times C_{A_0}^{0,35} \quad (\text{A.5. 7})$

$$r = 8,36 \times 1004,5^{0,35} = 94,0 \left( \frac{\text{mg}}{\text{L} \cdot \text{min}} \right)$$

#### A.5.1.5 – Concentração de $\text{NaHSO}_3$ em excesso, necessária para garantir uma remoção de $\text{Cr(VI)}$ eficaz e rápida.

Estabeleceu-se uma relação entre a concentração de bissulfito de sódio em excesso utilizada com a sua concentração mínima para garantir uma redução completa de  $\text{Cr(VI)}$ .

Sabendo que:

$$[\text{Cr(VI)}]_{\text{inicial}} = 1004,5 \text{ mg} / \text{L}$$

$$\text{H}_2\text{CrO}_4 = 118,00 \text{ g/mol}$$

$$\text{Cr} = 52 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{NaHSO}_3) = 104,046 \text{ g/mol}$$

$$[\text{NaHSO}_3] = 0,3 \text{ M}$$

$$[\text{NaHSO}_3] = 0,3 \times 104,046 \times 10^3 = 3,12 \times 10^4 \text{ mg/L}$$

Como 1 mol de ácido crómico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4=118 \text{ g/mol}$ ) possui uma molécula de crómio ( $\text{Cr} = 52 \text{ g/mol}$ ) e sabendo que um litro de efluente, tem 1004,5 mg de crómio hexavalente.

Temos:

$$\frac{1004,5 \times 10^{-3}}{52} = 1,932 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Sabe-se, deste modo, que um litro de efluente tem  $1,932 \times 10^{-2}$  moles de ácido crómicos (cromato –  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ). Não esquecendo que a reacção de redução de crómio, vêm de 4 moles de ácido crómico que reagem com 6 moles de bissulfito.

$$\begin{array}{ccc} 4 \text{ mol} & \text{---} & 6 \text{ mol} \\ 1,932 \times 10^{-2} \text{ mol} & \text{---} & x \end{array}$$

$$x = 2,898 \times 10^{-2} \text{ mol (bissulfito de sódio)}$$

$$\begin{array}{ccc} 104,046 \text{ g} & \text{---} & 1 \text{ mol} \\ x & \text{---} & 2,898 \times 10^{-2} \text{ mol} \end{array}$$

$$x = 3,015 \text{ g (bissulfito de sódio)}$$

Logo, necessita-se de 3,015 g de bissulfito de sódio para tratar um litro de solução. Sabendo o valor da concentração de bissulfito de sódio utilizada experimentalmente (excesso) e o valor da concentração necessária para garantir o tratamento completo, consegue-se determinar o excesso de bissulfito de sódio aplicado à reacção de redução de Cr(VI).

$$[\text{NaHSO}_3] = 0,3 \text{ M}$$

$$[NaHSO_3] = 0,3 \times 104,046 \times 10^3 = 3,12 \times 10^4 \text{ mg / L}$$

$$\frac{31,2}{3,015} = 10,35$$

$$[NaHSO_3] = 10,35 \times [Cr(VI)]_{inicial}$$

#### A.5.1.6 – Cálculo da percentagem de remoção de Cr(VI).

Através da concentração inicial e final de Cr(VI), procede-se à determinação de percentagem de remoção de Cr(VI) no final do tratamento.

$$\text{remoção Cr(VI) \%} = \frac{[Cr(VI)]_{inicial} - [Cr(VI)]_t}{[Cr(VI)]_{inicial}} \times 100 \quad (\text{A.5. 8})$$

$$\text{remoção Cr(VI) \%} = \frac{1004,5 - 0,05}{1004,5} \times 100$$

$$\text{remoção Cr(VI)} = 99,995 \% \approx 100 \%$$

#### A.5.1.7 – Cálculo da energia de activação e respectivo factor pré-exponencial.

Tendo em conta a equação de Arrhenius, calculou-se a energia de activação e o factor pré-exponencial para uma gama de temperaturas situadas entre 290 – 318 K.

**Equação de Arrhenius:**

$$k = A \times \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (\text{A.5. 9})$$

$$\ln(k) = \ln(A) + \left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (\text{A.5. 10})$$

Linearizando a equação anterior e considerando que:

$$\left\{ \begin{array}{l} y = \ln(k) \\ m = \left( \frac{-Ea}{R} \right) \\ x = \frac{1}{T} \\ b = \ln(A) \end{array} \right. \quad (\text{A.5. 11})$$

Sabendo que:

$$m = -307,26$$

$$b = 3,1657$$

$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Temos:

$$Ea = -m \times R = 2554,56 \text{ J / mol}$$

$$Ea = 2,55 \text{ kJ / mol}$$

$$A = \exp(b) = 23,7 \text{ mg}^{0,65} . \text{L}^{-0,65} \text{ min}^{-1}$$

## A.5.2 – Oxidação de Cianetos (CN<sup>-</sup>).

Este anexo é referente aos exemplos de cálculo necessários para o estudo da experiência realizada (oxidação de cianetos (CN<sup>-</sup>) pelo hipoclorito de sódio) em conta apenas as seguintes condições de operação:

- pH > 11;
- $C_{\text{CN}^-} = 13,150 \text{ mg/L}$ ;

- $C_{NaOCl}$  a 13% (0,13 M);
- T=18 °C;
- Agitação não muito vigorosa

**A.5.2.1 – Factor de diluição aplicado a cada amostra retirada ao longo do tempo, necessário para a determinação da concentração de  $CN^-$  por potenciometria.**

Para as seguintes amostras efectua-se as respectivas diluições, tendo em conta a solução de efluente de cianetado proveniente da zona de processo (depósito de cianetos).

*Amostra 1,2 e 3:*

$$\frac{5 \text{ ml (água destilada)}}{2 \text{ ml (solução)}} \quad \text{Factor de diluição (2,5)}$$

**A.5.2.2 – Cálculo da concentração de  $CN^-$  presente em cada amostra:**

*Amostra 1:*

$$[CN^-] = [CN^-]_{\text{diluida}} \times (\text{factor de diluição}) \Leftrightarrow [CN^-] = 2,4300 \times 2,50 \\ \Leftrightarrow [CN^-] = 6,08 \text{ mg / L}$$

*Amostra 2:*

$$[CN^-] = [CN^-]_{\text{diluida}} \times (\text{factor de diluição}) \Leftrightarrow [CN^-] = 0,7390 \times 2,50 \\ \Leftrightarrow [CN^-] = 1,85 \text{ mg / L}$$

*Amostra 3:*

$$[CN^-] = [CN^-]_{\text{diluida}} \times (\text{factor de diluição}) \Leftrightarrow [CN^-] = 0,3150 \times 2,5 \\ \Leftrightarrow [CN^-] = 0,788 \text{ mg / L}$$



### A.5.2.3 – Cálculo da constante de velocidade (k).

A reacção global referente ao mecanismo de oxidação de  $CN^-$  pode ser traduzida pela equação(A.5.12).

$$r = k \times C_{CN^-} \times C_{OCI^-}^{5/2} \times C_{H_2O}^{1/2} \approx k' \times C_{CN^-} \quad (A.5. 12)$$

Onde: 
$$k' = k \times C_{OCI^-}^{5/2} \times C_{H_2O}^{1/2} \quad (A.5. 13)$$

Considerando que estamos a operar num reactor (batch) em regime descontínuo.

$$0 - 0 + r_{CN^-} V = \frac{dn_{CN^-}}{dt} = \frac{V dC_{CN^-}}{dt} \quad (A.5. 14)$$

Dado que:

$$r_{CN^-} = -k' \times C_{CN^-} \quad (A.5. 15)$$

Temos:

$$\frac{dC_{CN^-}}{dt} = -k' \times C_{CN^-} \quad (A.5. 16)$$

Desenvolvendo o integral, obtemos a seguinte relação:

$$\int_{C_{CN_0^-}}^{C_{CN^-}} \frac{dC_{CN^-}}{-C_{CN^-}} = k' \times \int_0^t dt \Leftrightarrow \ln\left(\frac{C_{CN_0^-}}{C_{CN^-}}\right) = k' \times t \quad (A.5. 17)$$

Linearizando a equação anterior e considerando que:

$$\begin{cases} y = \ln\left(\frac{C_{CN_0^-}}{C_{CN^-}}\right) \\ m = k' \\ x = t \end{cases} \quad (\text{A.5. 18})$$

Obtendo-se deste modo um declive que corresponde ao valor da constante cinética  $k' = 0,227 \text{ min}^{-1}$ .

#### **A.5.2.4 – Cálculo da velocidade de reacção global.**

Dado que:  $r = k' \times C_{CN_0^-}$  (A.5. 19)

$$r = 0,227 \times 13,150 = 2,99 \left( \frac{\text{mg}}{\text{L} \cdot \text{min}} \right)$$

#### **A.5.2.5 – Concentração de NaOCl em excesso, necessária para garantir uma remoção de CN<sup>-</sup> eficaz e rápida.**

Estabeleceu-se uma relação entre a concentração de hipoclorito de sódio utilizada em excesso com a sua concentração mínima para garantir uma oxidação completa de CN<sup>-</sup>.

Sabendo que:

$$[CN^-]_{\text{inicial}} = 13,150 \text{ mg / L}$$

$$NaCN = 49,00 \text{ g/mol}$$

$$CN = 26 \text{ g/mol}$$

$$M (NaOCl) = 74,45 \text{ g/mol}$$

$$[NaOCl] = 0,13 \text{ M}$$

$$[NaOCl] = 0,13 \times 74,45 \times 10^3 = 9,68 \times 10^3 \text{ mg / L}$$

Sabendo que um litro de efluente, tem 13,150 mg de cianeto livre (CN<sup>-</sup>). Como 1 mole de cianeto de sódio (NaCN=49 g/mol) possui uma molécula de cianeto (CN= 26 g/mol).

Temos: 
$$\frac{13,150 \times 10^{-3}}{26} = 5,058 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

Sabe-se, deste modo, que um litro de efluente tem  $5,058 \times 10^{-4}$  moles de cianeto de sódio (NaCN). Tendo em conta a reacção de oxidação de cianetos, sabe-se que 2 moles de cianeto de sódio reagem com 5 moles de hipoclorito de sódio.

$$\begin{array}{ccc} 2 \text{ mol} & \text{---} & 5 \text{ mol} \\ 5,058 \times 10^{-4} \text{ mol} & \text{---} & x \end{array}$$

$$x = 12,570 \times 10^{-4} \text{ mol (hipoclorito de sódio)}$$

$$\begin{array}{ccc} 74,45 \text{ g} & \text{---} & 1 \text{ mol} \\ x & \text{---} & 12,570 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{array}$$

$$x = 0,094 \text{ g (hipoclorito de sódio)}$$

Logo, é necessário 0,094 g de hipoclorito de sódio para tratar um litro de solução.

Sabendo o valor da concentração de hipoclorito de sódio utilizada experimentalmente (excesso) e o valor da concentração necessária para garantir o tratamento completo, consegue-se determinar o excesso de hipoclorito de sódio aplicado à reacção de oxidação de CN<sup>-</sup>.

$$[NaOCl] = 0,13 \text{ M}$$

$$[NaOCl] = 0,13 \times 74,45 \times 10^3 = 9,68 \times 10^3 \text{ mg / L}$$

$$\frac{9,68}{0,094} = 102,98$$

$$[NaOCl] = 102,98 \times [CN^-]_{\text{inicial}}$$

#### A.5.2.6 – Cálculo da percentagem de remoção de $CN^-$ ).

Tendo em conta a concentração inicial e final de  $CN^-$ , procede-se à determinação de percentagem de remoção de  $CN^-$  no final do tratamento.

$$\text{remoção } CN^- \% = \frac{[CN^-]_{\text{inicial}} - [CN^-]_f}{[CN^-]_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (\text{A.5. 20})$$

$$\text{remoção } CN^- \% = \frac{13,150 - 0,5}{13,150} \times 100$$

$$\text{remoção } CN^- = 96,2 \%$$

#### A.5.2.7 – Cálculo da energia de activação e respectivo factor pré-exponencial.

Tendo em conta a equação de Arrhenius, calculou-se a energia de activação e o factor pré-exponencial para uma gama de temperaturas situadas entre 291 – 318 K.

$$k = A \times \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (\text{A.5. 21})$$

$$\ln(k) = \ln(A) + \left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (\text{A.5. 22})$$

$$-\ln(k) = -\ln(A) - \left( \frac{-Ea}{RT} \right) \quad (\text{A.5. 23})$$

Linearizando a equação anterior e considerando que:

$$\left\{ \begin{array}{l} y = -\ln(k) \\ m = -\left( \frac{-Ea}{R} \right) \\ x = \frac{1}{T} \\ b = -\ln(A) \end{array} \right. \quad (\text{A.5. 24})$$

Sabendo que:

$$m = 1816,5$$

$$b = -7,7233$$

$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Temos:

$$Ea = m \times R = 15102,381 \text{ J / mol}$$

$$Ea = 15,1 \text{ kJ / mol}$$

$$A = \exp(b) = 2,26 \times 10^{+3} \text{ min}^{-1}$$



## Anexo 6 – Algoritmo em Matlab

### A.6.1 – Redução de Cr(VI) a Cr(III).

#### A.6.1.1 – Algoritmo em matlab relativo à redução de crômio (VI) .

```
% _____REDUÇÃO DE CRÓMIO HEXAVALENTE (Cr(VI))_____
% _____DETERMINAÇÃO E OPTIMIZAÇÃO DA CONSTANTE CINÉTICA (k)_____

%_____MECANISMO DA REACÇÃO DE REDUÇÃO DE Cr(VI)_____

%4 H2CrO4 + 6 NaHSO3 + 3 H2SO4 ----> 2 Cr2(SO4)3 + 3 NaHSO4 + 10 H2O
%H2CrO4 + 6/4 NaHSO3 + 3/4 H2SO4 ----> 1/2 Cr2(SO4)3 + 3/4 NaHSO4 + 10/4
H2O

%CONSIDERA-SE A EXISTENCIA DE EXCESSO DE:
%BISSULFITO DE SÓDIO (NaHSO3)
%ÁCIDO SULFÚRICO (H2SO4)
%ÁGUA (H2O)

%H2CrO4 ----> 1/2 Cr2(SO4)3 + 3/4 NaHSO4

%_____

function [t,c]=cromio(k1)

global k1 t c V ca0 tempo

V=0.2;      %(L)
nc=3        % número de componentes
tempo=18    %(min)

%___CONDIÇÕES INICIAIS DE OPERAÇÃO___%

ca0=1004.5;    %mg/L
cb0=0;         %mg/L
cc0=0;         %mg/L

%___ODE PARA PERFIL DE CONCENTRAÇÃO___%
tspan=[0 tempo];
c0=[ca0 cb0 cc0];
[t,c]=ode15s(@reacao1,tspan,c0);

%___ CÁLCULO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS___%
function [dcdt]=reacao1(t,c)

global k1

dcdt=zeros(3,1);
```

```

ra=k1*c(1); % considera-se excesso de NaH2SO3 e H2SO4

dcdt(1)=-ra;      %4H2CrO4
dcdt(2)=1/2*ra;   %2Cr2(SO4)3
dcdt(3)=3/4*ra;   %3NaHSO4

```

---

```

% RELATIVA À REDUÇÃO DE CRÓMIO HEXAVALENTE (Cr(VI))
% DETERMINAÇÃO E OPTIMIZAÇÃO DA CONSTANTE CINÉTICA (k)

function prog_dominante ()

clc
clear all
close all

global k1 t c ca cb cc ca0 tempo k_bom k_optimizado

%_____CHAMADA DA FUNÇÃO FMINSEARCH_____
%_____OPTIMIZAÇÃO DO VALOR DE k_____
%_____REPRESENTAÇÃO GRAFICA DOS PERFIS DE CONCENTRAÇÕES_____

k0=0.1; %estimativa inicial de k1

opcoes=optimset('MaxFunEvals',1000,'MaxIter',1000,'TolX',10e-7)
[k_bom,valor_fo,convergencia,condsaida]=fminsearch(@fo,k0,opcoes);

k_bom

[t,c]=cromio(k_bom);

n=length(t);

a=t(:,1)
ca=c(:,1)
cb=c(:,2);
cc=c(:,3);

%_____GRAFICOS_____

subplot(1,1,1)
plot(t,ca,t,cb,t,cc,'LineWidth',2)
legend({'H2CrO4','Cr2(SO4)3','Na2SO4'},'FontWeight','bold','FontSize',12,
'FontName','Arial')
ylabel({'Concentração (mg/L)'},'FontWeight','bold','FontSize',12,...
'FontName','Arial');
xlabel({'tempo (min)'},'FontWeight','bold','FontSize',12,'FontName','Arial');
ylim([0 1000]);

```



```

%_____ABERTURA DE FICHEIRO DOS RESULTADOS_____
%_____

fres=fopen('RESULTADOS1','w');
fprintf(fres,'_____CONDIÇÕES INICIAIS DE
OPERAÇÃO:_____\\n\\n');
fprintf(fres,' \\n [H2CrO4]_inicial:          %5.3f      (mg/L)',ca0);
fprintf(fres,' \\n Volume de solução:          0.2          (L)');
fprintf(fres,' \\n Tempo de reacção:          %5.2f          (mg/L)',tempo);
fprintf(fres,' \\n Estimativa inicial de k: %10.3i (min-1)\\n\\n\\n',k0);


fprintf(fres,' _____RESULTADOS RELATIVO À REDUÇÃO DE CRÓMIO
(VI):_____\\n\\n\\n\\n');
fprintf(fres,'          HISTÓRICO DE CONCENTRAÇÕES DE REAGENTES E PRODUTOS
(mg/L):\\n');
fprintf(fres,'

\\n');
fprintf(fres,'          [H2CrO4]          [Cr2(SO4)3]          [Na2SO4]
Tempo (min) \\n');
fprintf(fres,'

\\n ');
for i=1:1:n
fprintf(fres,'          %5.2f          %5.2f          %5.2f
%5.1f          \\n',ca(i),cb(i),cc(i),t(i));
end
fprintf(fres,'

\\n')
fprintf(fres,'\\n\\n\\n\\n')

fprintf(fres,' _____CONSTANTE k APÓS A
OPTIMIZAÇÃO:_____\\n');
%fprintf(fres,' _____
_____\\n')
fprintf(fres,' k1=%10.3i (min-1)\\n          ',k_bom);
fprintf(fres,'\\n\\n')
fprintf(fres,' _____ESTIMATIVA INICIAL DO VALOR DE
k:_____\\n');
%fprintf(fres,' _____\\n');
fprintf(fres,' k1_inicial=%10.1i (min-1) \\n\\n\\n\\n          ',k0);
fprintf(fres,'\\n_____RESULTADOS DA
OPTIMIZAÇÃO:_____\\n\\n');
%fprintf(fres,' convergencia          =%10d\\n\\n',convergencia)
if convergencia ==1
fprintf(fres,' convergencia          = convergiu para uma
solução\\n');

elseif convergencia ==0
fprintf(fres,'convergencia=numero maximo de iterações
atingido\\n');
else
fprintf(fres,'convergencia=algoritmo terminated by the output
function\\n');
end

```

```

fprintf(fres,' função objectivo      = %10.4i\n iterações
=%10d\n funções de avaliação=%10d\n\n\n', valor_fo,
condsaida.iterations,condsaida.funcCount)

%_____FUNÇÃO OBJECTIVO_____ CALCULO DO ERRO DA FUNÇÃO_____
%_____

function valor_fo=fo(k)          %função que nos vai calcular o erro

global t c k1 c a

    k1=k(1);      %(min-1)

    [t,c]=cromio(k1);

c1_final=c(end,1);          %ultimo valor de c1
c1_exp=0.05;                %(mg/L)  valor obtido experimentalmente, no
final do processo
valor_fo=((abs(c1_final-c1_exp))/c1_exp)*100;    %calcula do erro

```

#### A.6.1.2 – Resultados relativos à redução de crómio (VI).

\_\_\_\_\_CONDIÇÕES INICIAIS DE OPERAÇÃO:\_\_\_\_\_

[H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>]<sub>inicial</sub>: 1004.500 (mg/L)  
 Volume de solução: 0.2 (L)  
 Tempo de reacção: 18.00 (min)  
 Estimativa inicial de k: 1.000e-001 (min<sup>-1</sup>)

\_\_\_\_\_RESULTADOS RELATIVO À REDUÇÃO DE CRÓMIO (VI) :\_\_\_\_\_

HISTÓRICO DE CONCENTRAÇÕES DE REAGENTES E PRODUTOS (mg/L) :

[H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ]	[Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	Tempo (min)
1004.50	0.00	0.00	0.0
1004.46	0.02	0.03	0.0
1004.42	0.04	0.06	0.0
1004.38	0.06	0.09	0.0
1003.96	0.27	0.40	0.0
1003.55	0.48	0.71	0.0
1003.13	0.68	1.02	0.0
999.06	2.72	4.08	0.0

994.99	4.75	7.13	0.0
990.95	6.78	10.16	0.0
986.92	8.79	13.19	0.0
947.50	28.50	42.75	0.1
909.66	47.42	71.13	0.2
873.33	65.58	98.38	0.3
838.45	83.02	124.54	0.3
682.80	160.85	241.27	0.7
556.14	224.18	336.27	1.1
452.98	275.76	413.64	1.4
368.93	317.79	476.68	1.8
300.45	352.02	528.03	2.2
234.29	385.11	577.66	2.6
182.67	410.92	616.37	3.1
142.42	431.04	646.56	3.6
111.04	446.73	670.09	4.0
86.58	458.96	688.44	4.5
67.51	468.50	702.74	4.9
49.48	477.51	716.27	5.5
36.26	484.12	726.18	6.0
26.57	488.96	733.45	6.6
19.48	492.51	738.77	7.2
14.28	495.11	742.67	7.7
10.47	497.02	745.53	8.3
7.67	498.42	747.62	8.9
5.62	499.44	749.16	9.4
4.12	500.19	750.28	10.0
3.02	500.74	751.11	10.6
2.21	501.14	751.71	11.1
1.62	501.44	752.16	11.7
1.19	501.66	752.48	12.2
0.87	501.81	752.72	12.8
0.64	501.93	752.90	13.4
0.47	502.02	753.02	13.9
0.34	502.08	753.12	14.5
0.25	502.12	753.19	15.1
0.18	502.16	753.24	15.6
0.14	502.18	753.27	16.2
0.10	502.20	753.30	16.8
0.07	502.21	753.32	17.3
0.05	502.22	753.34	17.9
0.05	502.23	753.34	18.0

---

CONSTANTE k APÓS A OPTIMIZAÇÃO: \_\_\_\_\_  
k1=5.499e-001 (min-1)

---

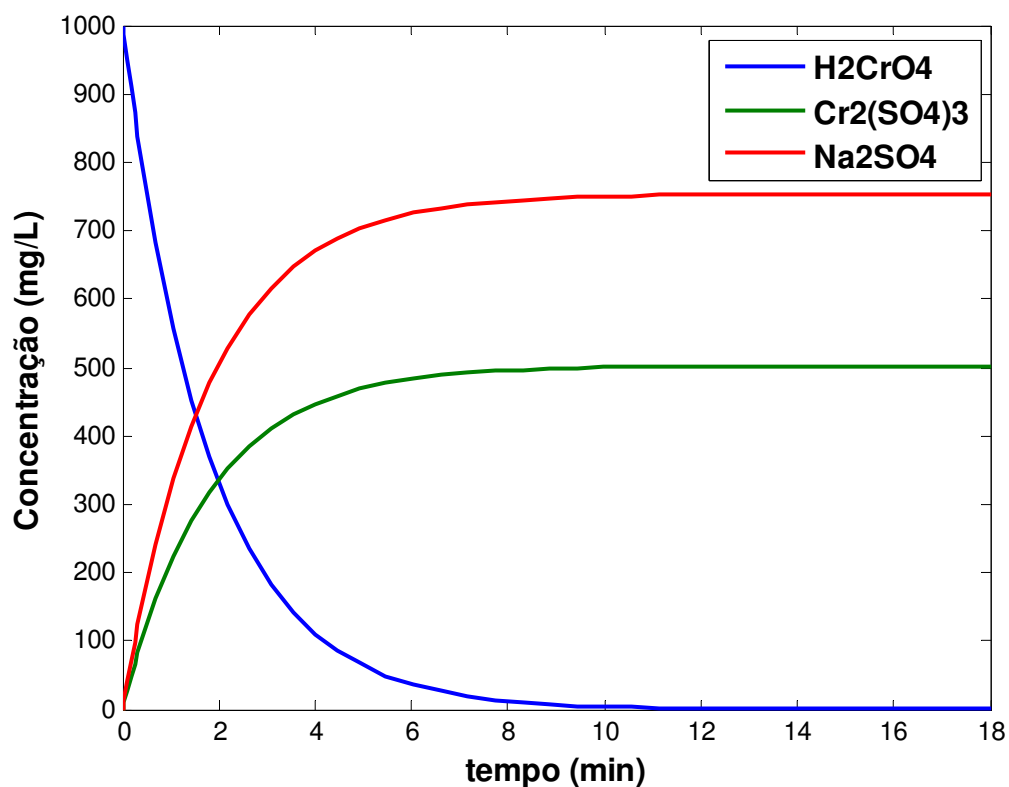
ESTIMATIVA INICIAL DO VALOR DE k: \_\_\_\_\_  
k1\_inicial= 1.0e-001 (min-1)

---

RESULTADOS DA OPTIMIZAÇÃO: \_\_\_\_\_  
convergencia = convergiu para uma solução

função objectivo = 5.1561e-005  
iterações = 29  
funções de avaliação = 58

**A.6.1.3 – Representação gráfica do histórico de concentrações, relativo aos reagentes e produtos de reacção de redução de crómio (VI).**



**Figura A.6.1:** Representação do histórico de concentrações de reagente e produtos, tendo em conta a reacção de redução de Cr(VI).

## A.6.2 – Oxidação de Cianetos (CN<sup>-</sup>).

### A.6.2.1 – Algoritmo em matlab relativo à oxidação de cianetos (CN<sup>-</sup>).

```
function [t,c]=cianeto(k1)

global k1  ca0 V tempo

%___CONDIÇÕES INICIAIS DE OPERAÇÃO___%

ca0=13.150          %mg/L
cb0=0;              %mg/L
cc0=0;              %mg/L
cd0=0;              %mg/L

V=0,6;              % (L)  volume do reator
nc=3;               % n°de componentes
tempo=15;           % (min)

%___ODE PARA PERFIL DE CONCENTRAÇÃO___%

tspan=[0 tempo];
c0=[ca0 cb0 cc0 cd0];
[t,c]=ode15s(@reaccao,tspan,c0);

function [dcdt]=reaccao(t,c)

global k1

dcdt=zeros(4,1);

%_____REACÇÕES_____
%_____CONSIDERA-SE APENAS A REACÇÃO GLOBAL_____

%2 NaCN + 5 NaOCl + H2O ----> 2 NaHCO3 + N2 + 5 NaCl

%2 CN + 5 OCl + H2O ----> 2 HCO3 + N2 + 5 Cl

%CONSIDERA-SE EXCESSO DE HIPOCLORITO
%CONSIDERA-SE EXCESSO DE SODA CAUSTICA
%CONSIDERA-SE QUE REACÇÃO DA-SE EM MEIO AQUOSO (H2O)

%TEMOS:

%2 CN ---->2 HCO3 + N2 + 5 Cl

%COMPONENTE (1)---> NaCN
```

```

%COMPONENTE (2)---> NaCO3
%COMPONENTE (3)---> N2
%COMPONENTE (4)---> NaCl

%__EQUAÇÃO DE VELOCIDADE__

r1=k1*c(1);

%__BALANÇO DE MASSA__

dcdt(1)=2*(-r1);
dcdt(2)=2*r1;
dcdt(3)=r1;
dcdt(4)=5*r1;

%Excesso de Hipoclorito [NaOCl]=[NaOCl]_inicial
%Excesso de Soda Caustica [NaOH]=[NaOH]_inicial



---




---




---



function cianeto_p_principal_2 ()

clc
clear all
close all

global t c ca cb cc cd k1_optimizado ca0 V tempo

k10=1e-1; % min-1

%_____CHAMADA DA FUNÇÃO FMINSEARCH_____
%_____OPTIMIZAÇÃO DO VALOR DE k1_____
%_____REPRESENTAÇÃO GRAFICA DO HISTÓRICO DE CONCENTRAÇÕES_____

opcoes=optimset('MaxFunEvals',1000,'MaxIter',1000,'TolX',10e-7)
[k_bom,valor_fo,convergencia,condsaida]=fminsearch(@fo,[k10],opcoes);

k1_optimizado=k_bom(1)

[t,c]=cianeto(k_bom);

n=length(t)
a=t(:,1)
ca=c(:,1)
cb=c(:,2);
cc=c(:,3);
cd=c(:,4);

figure(1)

```

```

plot(t,ca,t,cb,t,cc,t,cd,'LineWidth',2)
legend({'NaCN','NaHCO3','N2','NaCl'},'Location','Best',
'FontWeight','bold','FontSize',12,'FontName','Arial')
ylabel({'Concentração (mg/L)'},'FontWeight','bold','FontSize',12,...
'FontName','Arial');
xlabel({'tempo
(min)'},'FontWeight','bold','FontSize',12,'FontName','Arial');

%_____ABERTURA DE FICHEIRO DOS RESULTADOS 1_____
%_____

fres=fopen('RESULTADOS','w');
fprintf(fres,'_____CONDIÇÕES INICIAIS DE
OPERAÇÃO:_____\\n\\n');
fprintf(fres,' \\n [NaCN]_inicial: %5.3f (mg/L)',ca0);
fprintf(fres,' \\n Volume de solução: 0.6 (L)');
fprintf(fres,' \\n Tempo de reacção: %5.2f (mg/L)',tempo);
fprintf(fres,' \\n Estimativa inicial de k: %10.3i (min-1)',k10);

fprintf(fres,' \\n\\n\\n _____RESULTADOS RELATIVO À OXIDAÇÃO DE
CIANETOS:_____\\n\\n');
fprintf(fres,' _____OPTIMIZAÇÃO_____
_____\\n');
fprintf(fres,' HISTÓRICO DE CONCENTRAÇÕES DE REAGENTES E PRODUTOS
(mg/L):\\n');
fprintf(fres,' _____
_____');
fprintf(fres,' \\n [NaCN] [NaHCO3] [N2] [NaCl]
tempo(min.) \\n');
fprintf(fres,' _____
_____');
for i=1:1:n
fprintf(fres,' \\n %5.2f %5.2f %5.2f %5.2f
%5.1f',ca(i),cb(i),cc(i),cd(i),t(i))
fprintf(fres,'\\n')
end
fprintf(fres,' _____
_____\\n')
fprintf(fres,'\\n\\n\\n\\n\\n')

fprintf(fres,' _____CONSTANTE k1 APÓS A
OPTIMIZAÇÃO:_____\\n');
fprintf(fres,' k1=%10.3i (min-1)\\n ',k_bom(1));
fprintf(fres,'\\n\\n')
fprintf(fres,' _____ESTIMATIVA INICIAL DO VALOR DE
k1:_____\\n');
fprintf(fres,' k1_inicial=%10.1i (min-1) \\n\\n ',k10);
fprintf(fres,' \\n _____RESULTADOS DA
OPTIMIZAÇÃO:_____\\n');

if convergencia ==1
fprintf(fres,' convergencia = convergiu para uma
solução\\n');

elseif convergencia ==0
fprintf(fres,'convergencia=numero maximo de iterações
atingido\\n');

```

```

else
    fprintf(fres,'convergencia=algoritmo terminated by the output
function\n');
end
fprintf(fres,' função objetivo      =    %10.4i\n iterações
=%10d\n funções de avaliação=%10d\n\n\n', valor_fo,
condsaida.iterations,condsaida.funcCount)

%_____FUNÇÃO OBJECTIVO_____ CALCULO DO ERRO DA
FUNÇÃO_____

function valor_fo=fo(k)      %função que nos vai calcular o erro

global k1 t c

    k1=k(1);

    [t,c]=cianeto(k1);

c1_final=c(end,1);          %ultimo valor da concentração de cianeto no final
do tratamento
c1_exp=0.5;                  %(mol/dm3)   valor obtido experimentalmente, no
final do processo
valor_fo=((abs(c1_final-c1_exp))/c1_exp)*100 %; %calcula do erro

```

#### A.6.2.2 – Resultados relativos à oxidação de cianetos (CN<sup>-</sup>).

\_\_\_\_\_CONDIÇÕES INICIAIS DE OPERAÇÃO:\_\_\_\_\_

[NaCN]<sub>inicial</sub>:            13.150            (mg/L)  
 Volume de solução:       0.6            (L)  
 Tempo de reacção:        15.00           (min)  
 Estimativa inicial de k: 1.000e-001 (min<sup>-1</sup>)

\_\_\_\_\_RESULTADOS RELATIVO À OXIDAÇÃO DE CIANETOS:\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_OPTIMIZAÇÃO\_\_\_\_\_

HISTÓRICO DE CONCENTRAÇÕES DE REAGENTES E PRODUTOS (mg/L) :

[NaCN]	[NaHCO <sub>3</sub> ]	[N <sub>2</sub> ]	[NaCl]	tempo (min.)
13.15	0.00	0.00	0.00	0.0
13.15	0.00	0.00	0.01	0.0



13.14	0.01	0.00	0.01	0.0
13.14	0.01	0.00	0.02	0.0
13.12	0.03	0.02	0.08	0.0
13.09	0.06	0.03	0.15	0.0
13.06	0.09	0.04	0.21	0.0
13.04	0.11	0.06	0.28	0.0
12.78	0.37	0.18	0.91	0.1
12.53	0.62	0.31	1.54	0.2
12.29	0.86	0.43	2.15	0.3
12.05	1.10	0.55	2.75	0.4
10.78	2.37	1.18	5.92	0.9
9.65	3.50	1.75	8.76	1.4
8.63	4.52	2.26	11.30	1.9
7.72	5.43	2.71	13.57	2.4
6.91	6.24	3.12	15.61	3.0
5.40	7.75	3.87	19.37	4.1
4.22	8.93	4.46	22.31	5.2
3.30	9.85	4.92	24.62	6.3
2.58	10.57	5.28	26.42	7.5
2.02	11.13	5.56	27.82	8.6
1.58	11.57	5.78	28.92	9.7
1.16	11.99	6.00	29.98	11.1
0.85	12.30	6.15	30.75	12.6
0.62	12.53	6.26	31.31	14.0
0.50	12.65	6.33	31.63	15.0

---

\_\_\_\_CONSTANTE k1 APÓS A OPTIMIZAÇÃO:\_\_\_\_

k1=1.089e-001 (min-1)

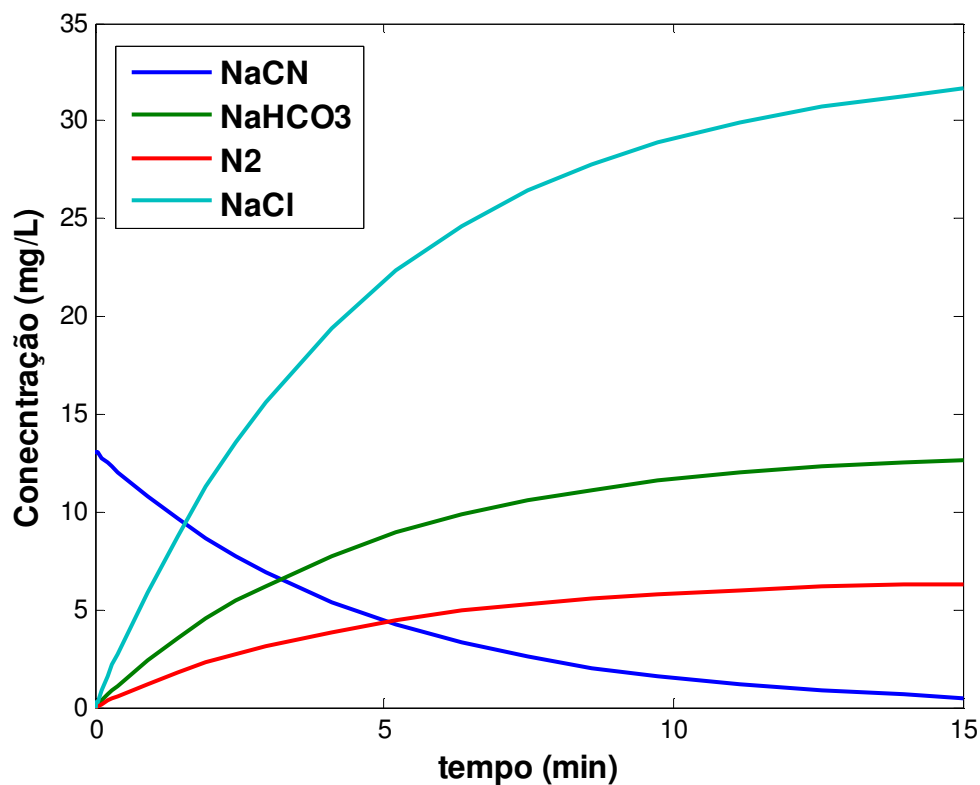
\_\_\_\_ESTIMATIVA INICIAL DO VALOR DE k1:\_\_\_\_

k1\_inicial= 1.0e-001 (min-1)

\_\_\_\_RESULTADOS DA OPTIMIZAÇÃO:\_\_\_\_

convergencia = convergiu para uma solução  
função objectivo = 1.1254e-004  
iterações = 18  
funções de avaliação= 36

### A.6.2.3 – Representação gráfica do histórico de concentrações, relativo aos reagentes e produtos de reacção.



**Figura A.6.2:** Representação do histórico de concentrações de reagente e produtos, tendo em conta a reacção de oxidação de  $\text{CN}^-$ .

## Anexo 7 – Valores limite estipulados pelo decreto de lei e licença ambiental

### A.7.1 – Valores limite do efluente final da “ATRIAG”.

**Tabela A.7.1:** Registo dos valores limite de emissão do efluente final na ECTRI, após o seu tratamento.

VALORES LIMITE DO EFLUENTE FINAL DA ECTRI			
Parâmetros	Unidades	Dec. Lei 236/98 Anexo XVIII	Licença Ambiental
<b>Al</b> total	mg/l Al	10	10
<b>Pb</b> total	mg/l Pb	1,0	1,0
<b>CN</b> total	mg/l CN	0,5	0,5
<b>Cu</b> total	mg/l Cu	1,0	1,0
<b>Cr<sup>3+</sup></b> total	mg/l Cr <sup>3+</sup>	1,9	1,9
<b>Cr<sup>6+</sup></b> total	mg/l Cr <sup>6+</sup>	0,1	<0,1
<b>Cr</b> total	mg/l Cr	2,0	1,0
<b>Fe</b> total	mg/l Fe	2,0	2,0
<b>Fósforo</b> total	mg/l P	10	10
<b>Ni</b> total	mg/l Ni	2,0	1,0
<b>Zn</b>	mg/l Zn	---	1,0
<b>Gorduras</b>	mg/l	15	15
<b>pH</b>	Esc. Sorensen	6,0 – 9,0	6,0 – 9,0
<b>SST</b>	mg/l	60	60

## A.7.2 – Valores limite tendo em conta a perigosidade de lamas.

### CrITÉRIOS de admissÃO – Análise sobre o resÍduo

**Tabela A.7. 2:** Tabela relativa aos critérios de admissão, tendo em conta a análise sobre o resÍduo.

Parâmetro	Classe de aterros		
	Inertes	Não perigosos	Perigosos
Perda 105°C (%)	65	<sup>(1)</sup> 65	<sup>(1)</sup> 65
Perda 50°C – 105°C (%)	<sup>(3)</sup> 5	<sup>(2)</sup> 15	<sup>(2)</sup> 15
Ponto de inflamação (°C)	55	55	55
Substâncias lipofílicas (%)	0,5	4	10
Comp. org. vol. hal. (%)	<sup>(4)</sup> 0,05	0,1	1
Comp. org. vol. não hal. (%)	<sup>(5)</sup> 0,15	0,3	3
Arsénio (mg/kg)	250	2000	-
Cádmio (mg/kg)	50	1000	-
Cobre (mg/kg)	6000	6 %	-
Crómio (mg/kg)	3000	5 %	-
Mercúrio (mg/kg)	25	250	-
Níquel (mg/kg)	2000	5 %	-
Chumbo (mg/kg)	2000	5 %	-
Zinco (mg/kg)	8000	7,5 %	-

<sup>(1)</sup> O aterro não poderá admitir mensalmente mais de 10% de resÍduos que ultrapassem o valor constante da tabela relativamente a este parâmetro.

<sup>(2)</sup> Sempre que o aterro for especialmente concebido para admitir resÍduos orgânicos ou resÍduos que não fermentem, este valor poderá ser ultrapassado.

<sup>(3)</sup> Este valor poderá ser ultrapassado sempre que se tratar de um resÍduo que não seja susceptível de fermentar.

<sup>(4)</sup> Nenhum parâmetro poderá ultrapassar individualmente 100 mg/kg. A sua soma não poderá ultrapassar 0,05%.

<sup>(5)</sup> Nenhum parâmetro poderá ultrapassar individualmente 300 mg/kg. A sua soma não poderá ultrapassar 0,15%.

## Critérios de aceitação – Análise sobre o eluato <sup>(1)</sup>

**Tabela A.7. 3:** Tabela relativa aos critérios de aceitação, tendo em conta a análise sobre o eluato.

Parâmetros	Classe de aterros		
	Inertes	Não perigosos	Perigosos
pH	$5,5 < x < 12$	$4 < x < 13$	$4 < x < 13$
Condutividade (mS/cm)	$6 < y < 50$		100
COT (mg C/l)	40	<sup>(2)</sup> 100	<sup>(2)</sup> 200
Arsénio (mg/l)	0,1	0,5	1
Cádmio (mg/l)	0,1	0,2	0,5
Cobre (mg/l)	2	5	10
Crómio VI (mg/l)	0,1	0,1	0,5
Crómio total (mg/l)	0,5	2	5
Mercúrio (mg/l)	0,02	0,05	0,1
Níquel (mg/l)	0,5	1	2
Chumbo (mg/l)	0,5	1	2
Zinco (mg/l)	2	5	10
Fenóis (mg/l)	1	10	50
Fluoretos (mg/l)	5	25	50
Cloretos (mg/l)	500	5000	10000
Sulfatos (mg/l)	500	1500	5000
Nitratos (mg/l)	3	10	30
Amónio (mg/l)	5	200	1000
Cianetos (mg/l)	0,1	0,5	1
AOX (mg/Cl/l)	0,3	1,5	3

<sup>(1)</sup> Solução obtida a partir de um ensaio de lixiviação em laboratório, segundo a norma DIN 38414-S4.

<sup>(2)</sup> Sempre que o aterro for especialmente concebido para admitir resíduos orgânicos, este valor poderá ser ultrapassado. Também poderá ser ultrapassado sempre que se tratar de um resíduo que não seja susceptível de fermentar.



## Anexo 8 – Especificações de equipamentos

### Espectrofotómetro de absorção molecular:

- HÉLIO  $\alpha$  - UNICAM – UV/VIS
- Recta calibrada com solução padrão rastreada ao SRM de Nist  $K_2CrO_4$  em  $H_2O$  1000 mg/L  $CrO_4^{2-}$ .
- Características técnicas.
  - Bandwidth  $\rightarrow 2\text{ nm}$
  - Abs. accuracy  $\rightarrow \pm 0,005\text{ A}$
  - Abs. Repeatability  $\rightarrow \pm 0,002\text{ A}$
  - $\lambda$  accuracy  $\rightarrow 1\text{ nm}$
  - $\lambda$  repeatability  $\rightarrow \pm 0,2\text{ nm}$

### Eléctrodo de ORP:

- Eléctrodo de combinação ORP, Modelo 50230 – Hach Company.
- Comprimento  $\rightarrow 135\text{ mm}$
- Diâmetro  $\rightarrow 12\text{ mm}$
- Comprimento do Cabo  $\rightarrow 1\text{ m}$
- Gama de temperaturas  $\rightarrow 0 - 80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0 - 100\text{ }^\circ\text{C}$
- Conector  $\rightarrow$  BNC
- Soluções de “enchimento”:
  - Cat. No. 50280  $\rightarrow$  Adequado para o uso e amostras contendo uma força iónica total superior a  $0,2\text{ M}$ .
  - Cat. No. 50281  $\rightarrow$  Adequado para o uso de amostras contendo uma força iónica inferior a  $0,2\text{ M}$ .

### Eléctrodo selectivo de cianetos:

- Eléctrodo de combinação de cianeto, Modelo 50260 – Hach Company.
- Gama de concentrações  $\rightarrow 8 \times 10^{-6}$  a  $10^{-2}\text{ M}$  ( $0,2$  a  $260\text{ mg/L}$ )
- Gama de pH  $\rightarrow$  pH 0 a 14
- Gama de temperatura  $\rightarrow 0 - 80^\circ\text{C}$
- Resistência do eléctrodo  $\rightarrow$  menos que 30 megahms
- Tamanho do eléctrodo:
  - Comprimento  $\rightarrow 110\text{ mm}$
  - Diâmetro  $\rightarrow 13\text{ mm}$
  - Comprimento do cabo  $\rightarrow 1\text{ metro}$

### Medidor de pH:

<i>Microprocessador (pH-meter)</i>	<i>pH 320</i>
<b>pH 320 SET-0</b>	SenTix 50
<b>pH 320 SET-1</b>	SenTix 97 T
<b>pH 320 SET-2</b>	SenTix 50    TFK 325/HC
Soluções tampão técnicas	STP 4, STP 7 e STP 10

Solução de KCl	KCl/pH
----------------	--------

**Placa de agitação magnética:**

- MAGNETIC STIRRER 34521 (Snijders).

**Aparelho transmissor de valores de ORP:**

- METTER TOLEDO MA 235 pH/Ion Analyzer.

**Destilador automático:**

- Unidade de destilação automática “Gerhardt”
- Modelo: Vapodest VAP – 30

**Estufa de secagem:**

- Modelo: ULE – 600 “Memmert”
- Capacidade: 256 L

**Jar – Test:**

- Aparelho para ensaios de floculação
- Capacidade de 6 copos de 1000 ml
- Modelo → Isco
- Ref. → Isco 00090

**Placa de aquecimento eléctrica:**

- Modelo → 34530 – Memmert

**Bomba vácuo:**

- Filtro, vál. Reguladora e manómetro
- GLG
- Ref. 13156